

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

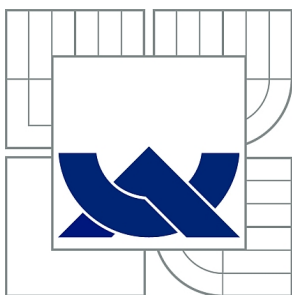
HYBRIDNÍ VRSTVY OXIDU TITANIČITÉHO A KŘEMIČITÉHO NA
POLYMERNÍCH NOSIČÍCH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JANA BEDNÁRKOVÁ

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

HYBRIDNÍ VRSTVY OXIDU TITANIČITÉHO A KŘEMIČITÉHO NA POLYMERNÍCH NOSIČÍCH

HYBRID TITANIA-SILICA LAYERS ON POLYMERIC SUPPORTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JANA BEDNÁRKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR DZIK, Ph.D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0714/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Jana Bednářková	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce	Ing. Petr Dzik, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Hybridní vrstvy oxidu titaničitého a křemičitého na polymerních nosičích

Zadání bakalářské práce:

1. Seznamte se se současným stavem poznání o fotokatalytickém využití oxidu titaničitého.
2. Připravte hybridní vrstvy oxidu titaničitého a křemičitého na polymerních nosičích metodou materiálového tisku.
3. Prostudujte fotokatalytickou aktivitu připravených vrstev.

Termín odevzdání bakalářské práce: 10.5.2013

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Jana Bednářková
Student(ka)

Ing. Petr Dzik, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá fotokatalytickými vrstvami oxidu titaničitého a křemičitého na polymerních nosičích. Teoretická část se věnuje jejich vlastnostem a možnostmi přípravy, přičemž se zaměřuje na vliv oxidu křemičitého na charakter vrstev. Předmětem experimentální části práce je zjištění vhodného počtu nanášených vrstev, při kterém je dosaženo nejrychlejší fotodegradace. Ta je testována na čtyřech různých barvivech.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with titania-silica photocatalytic layers on polymeric supports. The theoretical part involves the study of properties and possibilities of preparing the layer and it is mainly focused on the influence of silica on the nature of layers. The experimental part of this thesis investigates the influence of layer thickness on the degradation rate of 4 different dyes.

KLÍČOVÁ SLOVA

Oxid titaničitý, oxid křemičitý, fotokatalýza, „brick and mortar“ metoda

KEYWORDS

Titanium dioxide, silicon dioxide, photocatalysis, “brick and mortar” method

BEDNÁRKOVÁ, J. *Hybridní vrstvy oxidu titaničitého a křemičitého na polymerních nosičích*. Brno, 2013. 59 s. Bakalářská práce na fakultě Vysokého učení technického v Brně, ústav Chemie a chemické technologie. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Dzik, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych touto cestou poděkovala Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za jeho rady, připomínky a optimistický přístup během vedení mé bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat všem, kteří se mnou sdíleli své poznatky a to především doc. Ing. Michalovi Veselému, CSc. a celému kolektivu fotochemické laboratoře. V neposlední řadě děkuji také své rodině za podporu během mého studia.

OBSAH

1	ÚVOD.....	7
2	CÍL PRÁCE	8
3	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	9
3.1	Oxid titaničitý	9
3.1.1	Komerční zdroje TiO_2	9
3.1.2	Oxid titaničitý jako polovodič	10
3.2	Pomocné adsorbenty pro TiO_2	10
3.2.1	Oxid hlinitý	11
3.2.2	Aktivní uhlí.....	11
3.2.3	Zeolity.....	11
3.2.4	Oxid křemičitý	11
3.3	Fotokatalýza	12
3.3.1	Princip fotokatalytických dějů	12
3.3.2	Porovnání fotokatalytické aktivity rutilu a anatasu.....	14
3.3.3	Použití jiných polovodičů pro fotokatalýzu	14
3.4	Charakteristika TiO_2 vrstev	15
3.4.1	Forma naneseného TiO_2	15
3.4.2	Hydrofilní vlastnosti	15
3.5	Charakteristika TiO_2-SiO_2 vrstev	16
3.5.1	Vlivy oxidu křemičitého na fotokatalytickou aktivitu TiO_2 - SiO_2 vrstev	16
3.6	Metody přípravy hybridních TiO_2-SiO_2 vrstev v kapalné fázi	18
3.6.1	Metoda sol-gel	18
3.6.2	Metoda „brick and mortar“ („cihla a malta“)	19
3.7	Substráty pro nanášení fotoaktivních vrstev.....	20
3.8	Metody nanášení tenkých vrstev TiO_2-SiO_2 z kapalné fáze.....	21
3.8.1	Dip coating (Metoda vytahování z roztoku)	21
3.8.2	Spin coating (Metoda rotačního lití).....	22
3.8.3	Capillary coating (Metoda válcového nanášení).....	22
3.8.4	Flow coating (Metoda nanášení litím)	23
3.8.5	Spray coating (Metoda nanášení nástřikem).....	23
3.8.6	Material printing (Materiálový tisk)	24
4	POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY	27
4.1	UV-VIS spektrofotometrie.....	27
4.1.1	Energetické hladiny	27
4.1.2	Základní vztahy.....	27
4.1.3	Instrumentace.....	28
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	29
5.1	Použité materiály a přístroje	29
5.1.1	Chemikálie a materiály	29

5.1.2	Vybavení laboratoře.....	29
5.1.3	Software.....	29
5.2	Příprava vzorku.....	30
5.2.1	Příprava námi použitého solu	30
5.2.2	Tisk vzorku	30
5.2.3	Příprava substrátu	30
5.3	Použitá barviva	31
5.3.1	2,6-dichlorindofenol	31
5.3.2	Acid Orange 7	32
5.3.3	Acid Red 1	32
5.3.4	Ftalocyanin	32
5.4	Zdroje záření.....	33
5.4.1	Obloukové lampy.....	33
5.5	Testování fotokatalytické aktivity $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ vrstev pomocí degradace barviv.....	33
5.6	Zpracování naměřených dat.....	34
5.6.1	Kalibrační křivky pro jednotlivá barviva.....	34
6	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	37
6.1	2,6-dichlorindofenol (DCIP)	37
6.1.1	Ukázky naměřených spekter pro 0–4 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	37
6.2	Acid Red 1 (AR1).....	40
6.2.1	Ukázky naměřených spekter pro 0–4 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	40
6.3	Acid Orange 7 (AO7).....	44
6.3.1	Ukázky naměřených spekter pro 0–4 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	44
6.4	Ftalocyanin (FtCn)	48
6.4.1	Ukázky naměřených spekter pro 0–4 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	48
7	ZÁVĚR	53
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	54
9	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	59

1 ÚVOD

Studium fotokatalytických vlastností oxidu titaničitého má své kořeny v Japonsku, úzce spjaté s vědcem Akirou Fujishimou. Ten přibližně před 40 lety upozoroval fotokatalytický rozklad vody za pomoci elektrody z oxidu titaničitého, která byla vystavena působení silného záření, přičemž nedošlo k jejímu rozkladu. Tento objev odstartoval studium nejrůznějších vlastností tohoto polovodiče. Mezi ty nejvýznamnější dnes řadíme antibakteriální efekt, samočistící účinek, popřípadě jeho využití při čištění vody nebo vzduchu. [1][2]

Pro fotokatalýzu TiO_2 je nezbytná přítomnost UV-záření, které je součástí záření slunečního, i když v poměrně malé míře. V praxi se s využitím fotokatalýzy můžeme setkat např. u lamp v dálničních tunelech, kde zabraňuje jejich zašpinění a začernání vlivem emisí z motorových vozidel. V případě nečistot usazených na zdech domů postačí k jejich odstranění při použití TiO_2 díky jeho hydrofilním vlastnostem déšť, což nachází značného využití především ve velkých městech, kde je vysoká míra znečištění ovzduší. [2]

Díky svým vlastnostem tedy nachází oxid titaničitý užití také v kosmetickém, potravinářském i stavebním průmyslu.

Pro zlepšení některých vlastností fotokatalytických vrstev nanášených na substrát se k oxidu titaničitému přidávají nejrůznější sloučeniny (např. oxid křemičitý, oxid hlinitý a zeolity). Ze zmiňovaných je často využívaným oxid křemičitý, který má pozitivní dopad především na mechanickou pevnost nanesených vrstev. [2]

2 CÍL PRÁCE

Cílem práce bylo prostudování současného stavu fotokatalytického využití vrstev oxidu titaničitého a křemičitého na polymerních nosičích. Hybridní vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ mají lepší přilnavost k povrchu substrátu oproti samotným vrstvám TiO_2 . Jako polymerní nosič byla zvolena PET fólie, která je odolná vůči UVA-záření aplikovaném při zkoumání fotokatalytické degradace. Vrstvy byly na fólie nanášeny pomocí materiálového tisku, ten je vhodný pro přesné vícevrstevné nanášení.

V experimentální části své práce jsem se zaměřila na studium fotokatalytické aktivity různého počtu vrstev $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ pomocí sledování rychlosti degradace 4 barviv: 2,6-dichlorindofenol, Acid Red 1, Acid Orange 7 a Ftalocyanin.

Získaná data o jednotlivých barvivech budou využita při řešení projektu TAČR s registračním číslem TA03010548. Tento projekt je zaměřen na využití barevné změny tenkých vrstev, která je závislá na čase. Představuje možnost jednoduchého vizuálního posouzení časové proměnné, která po převedení do kumulativní podoby může být vyhodnocena jako dávka určitého množství záření nebo doba bezpečné expozice.

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

3.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý má široké spektrum použití především jako pigment do nátěrových hmot, pro tyto účely se spotřebuje více než polovina z jeho celkové světové produkce. Ve viditelné části spektra dosahuje mimořádně vysokého indexu lomu. Velké krystaly bývají průhledné, ale jemné částice jsou schopné silného rozptylu světla a mohou se využívat k vytvoření vysoce neprůhledných vrstev. Dále se oxid titaničitý používá při výrobě natíraného papíru, jako plnidlo kaučuku a plastů, popřípadě do opalovacích krémů (zde hraje funkci clony a vyskytuje se ve formě nanočástic). [3]

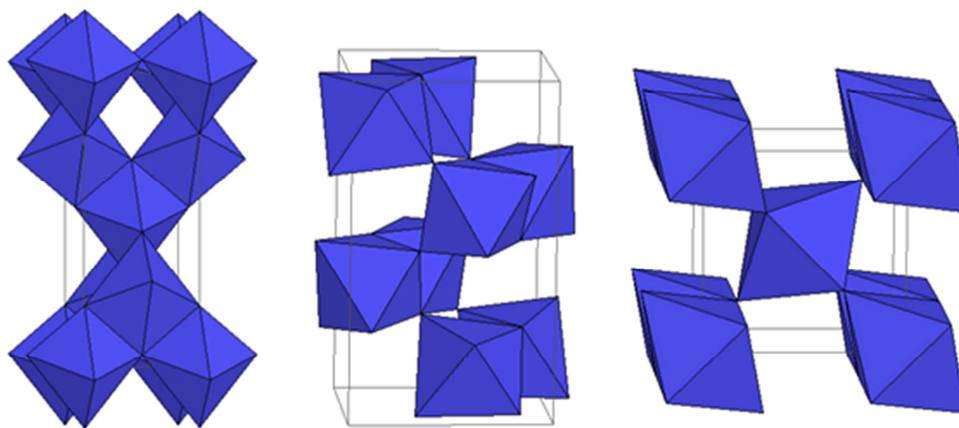
Má velmi dobré antibakteriální vlastnosti. V praxi se nejvíce využívá pro čištění vzduchu a vody a výrobu samočisticích povrchů.

Oxid titaničitý patří mezi nejvíce využívané oxidové polovodiče s vysokou fotokatalytickou aktivitou. Používá se také díky vysoké stabilitě vůči světlu, poměrně nízké ceně a netoxicitě. Je nerozpustný ve vodě a zředěných kyselinách, ale rozpouští se v zahřáté kyselině sírové. Je vysoce povrchově aktivní a stabilní vůči korozi. [4]

V přírodě se vyskytuje ve třech modifikacích, jejichž struktury jsou závislé na teplotě:

- **Anatas** má tetragonální strukturu, vyskytuje se jen zřídka. Obsahuje příměsi Fe a Sn. Jeho barva bývá většinou hnědá až černá, ale jsou známy i žluté a modré formy. Lesk, tvrdost a hustota je velmi podobná rutilu. Při 915 °C se jeho struktura mění na strukturu rutilu. [5]
- **Brookit** je typický svou tmavě hnědou až šedavě černou barvou, způsobenou příměsí Fe, Nb a Ta. Svou orthorombickou strukturu mění na strukturu rutilu při 750 °C. [1][6]
- **Rutil** má tetragonální strukturu, ze všech tří modifikací se vyskytuje nejčastěji. Velké krystaly bývají černé nebo červeno-hnědé, u malých krystalů převažuje žlutá barva. Obsahuje příměsi Fe, Cr, Sn a Nb. [1][7]

Nejběžnější jsou tetragonální struktury – rutil a anatas, ty se také používají při přípravě fotokatalyzátorů.



Obr. 1 Znáznornění struktury 3 forem TiO_2 – anatasu, brookitu a rutilu [8]

3.1.1 Komerční zdroje TiO_2

Nejčastěji používaným komerčním typem oxidu titaničitého je Degussa P-25, která je vyráběna firmou Nippon Aerosil. Obsahuje modifikace anatasu a rutilu v poměru cca 3:1. Částice anatasu a rutilu existují za normálních podmínek samostatně, ale probíhá-li fotokatalytická reakce, dochází

k jejich vzájemnému kontaktu, což způsobuje synergický efekt, díky kterému je tato směs fotokatalyticky více účinná než v případě samotných forem TiO_2 . [1][9]

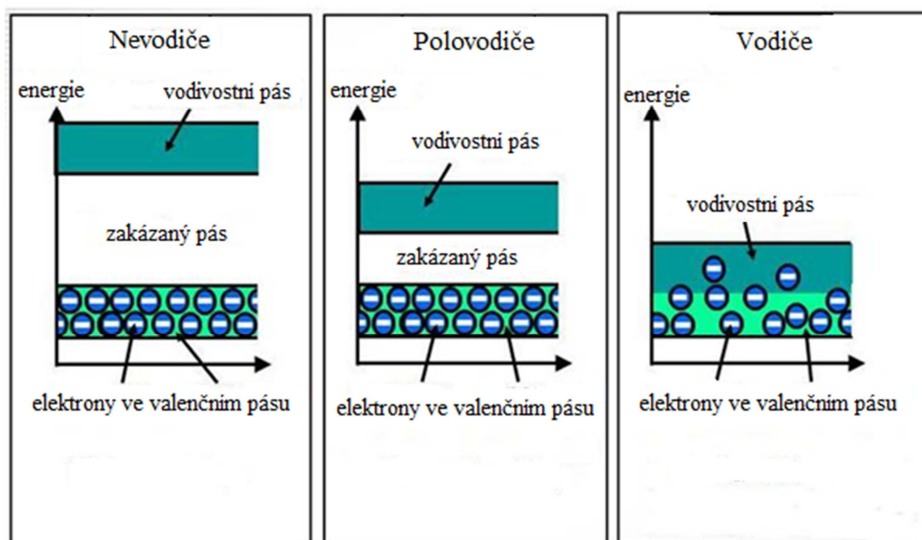
Degussa P-25 je považována za průmyslový standard pro porovnávání fotokatalytické aktivity. Pro fotokatalýzu bývá využíván mimo jiné např. Millenium PC10 a Millenium PC50 (obsahují pouze anatasovou formu a vzájemně se liší v rozměrech částic) nebo Degussa P-90 (obsahuje modifikace ananasi i rutilu stejně jako Degussa P-25, jen v jiném poměru – 9:1). [9]

3.1.2 Oxid titaničitý jako polovodič

Polovodiče jsou charakteristické pro svou šířku zakázaného pásu, která znázorňuje energetickou bariéru mezi valenčním pásem, ve kterém se elektrony vyskytují s největší pravděpodobností, a vodivostním pásem, kde se elektrony už mohou volně pohybovat. Pro zakázaný pás je určující veličinou jeho šířka, která je charakterizována energií. Energie zakázaného pásu určuje, jaká je minimální požadovaná energie potřebná k tomu, aby elektron přešel z valenčního pásu do vodivostního, tedy aby se materiál stal vodivým. Tato energie je u polovodičů menší než u izolantů. U vodičů dochází k překrytí valenčního a vodivostního pásu a elektron může volně přecházet.

Po dodání dostatečné energie tedy dochází k přeskoku elektronů z valenčního pásu do vodivostního. Ve valenčním páse pak dochází ke vzniku „děr“, které jsou způsobeny nepřítomností elektronů. Elektrony i díry jsou dobrá redoxní činidla, elektrony podléhají oxidaci, díry pak redukci.

Elektrická vodivost polovodičů s rostoucí teplotou roste kvůli zvyšování počtu elektronů, které jsou excitovány do vodivostního pásu. [1][10]



Obr. 2 Znázornění valenčních, zakázaných a vodivostních pásu u vodičů, polovodičů a nevodičů [11]

3.2 Pomocné adsorbenty pro TiO_2

Důležitou roli u fotokatalytické degradace organických látek hraje adsorpční schopnost TiO_2 , která je ovšem poměrně špatná. Samotná degradace organických látek probíhá na adsorpčních centrech fotokatalyzátoru. Je-li adsorpce látky na fotokatalyzátor slabá, je rychlost fotodegradace malá. Pro zajištění vysoké koncentrace degradované látky v okolí TiO_2 se používají různé adsorbenty, plnící funkci nosičů. Volba nosiče je velmi důležitým faktorem. Dochází-li k příliš silné adsorpci substrátu na nosič, snižuje se rychlost fotodegradace a koncentrace látky. Je-li adsorpce slabá, nezvyšuje se

koncentrace látky v okolí. Nejčastěji používané adsorbenty jako nosiče pro oxid titaničitý jsou: oxid křemičitý, oxid hlinitý, zeolity a aktivní uhlí.

3.2.1 Oxid hlinitý

Připravuje se vypálením $\text{Al}(\text{OH})_3$ nebo $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ztrátou vody u něj dochází ke vzniku velkého množství úzkých pórů. Dobrých výsledků při použití Al_2O_3 jako nosiče TiO_2 bylo dosaženo v případě degradace kyseliny salicylové. Fotokatalyzátor byl v tomto případě připraven sol-gelovou metodou a poměr $\text{TiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ byl cca 3 : 1. [12]

3.2.2 Aktivní uhlí

Další látkou, kterou je možno využít jako nosič pro oxid titaničitý, je aktivní uhlí. Jeho povrch je tvořen až z 90% mikropóry. Získává se zuhelnatěním dřeva, kostí, krve, cukru a jiných organických látek.

Smícháním TiO_2 a aktivního uhlí v suspenzi bylo při testování fotokatalytické degradace fenolu prokázáno zvýšení rychlostní konstanty. Molekuly fenolu se na aktivní uhlí silně adsorbují a poté následuje přesun k povrchu oxidu titaničitého, kde dochází k jejich fotokatalytické degradaci. Zvýšení rychlostní konstanty oproti použití samotného TiO_2 bylo zaznamenáno také při použití chlorovaných derivátů methanu. [12]

3.2.3 Zeolity

Zeolity neboli molekulová síta jsou krystalické hlinitokřemičitany alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Mají trojrozměrnou krystalovou mřížku, jejíž základní stavební jednotky – SiO_4^{4-} a AlO_4^{4-} svým uspořádáním vytvářejí pravidelně se střídající dutiny. Vynikají velkou povrchovou plochou a adsorpční kapacitou. Jejich adsorpční vlastnosti mohou být modifikovány z hydrofobních na hydrofilní.

Adsorpční vlastnosti různých zeolitů byly prostudovány při fotodegradaci azobarviv Direct Fast Scarlet 4BS a Acid Red 3B v přítomnosti TiO_2 . Jednotlivé zeolity se lišily poměrem Si/Al a také tedy ve svých polaritách, což značně ovlivňuje adsorpční schopnost a rychlost dekompozice molekul barviv. Nejvyššího specifického povrchu a velikosti pórů a fotokatalytické aktivity dosáhl zeolit s poměrem Si/Al = 1,8. [12]

3.2.4 Oxid křemičitý

Oxid křemičitý patří mezi hojně studované chemické sloučeniny. Jeho nejběžnější formou je alfa-křemen, který je hlavní minerální součástí mnoha hornin (žula, pískovec). Jeho krystalická modifikace je složena z tetraedrů SiO_4 , které jsou vzájemně propojeny přes vrchol.

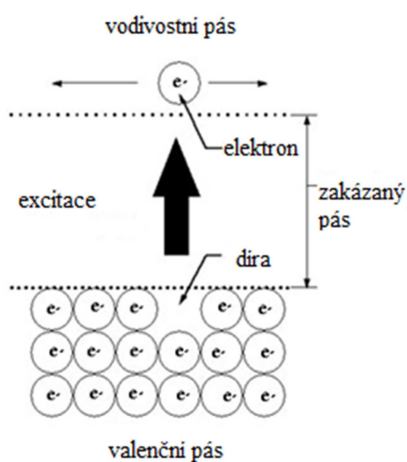
V průmyslu se často vyskytuje ve formě křemenného skla, popřípadě ve formě silikagelu, což je amorfni SiO_2 s porézní strukturou, který se používá jako sušidlo a matovací prostředek u laků a nátěrů. Díky své vysoké čistotě a specifickému povrchu je v mnoha průmyslových odvětvích využívána prášková forma SiO_2 . [3][13]

Jako nosič pro TiO_2 je používán často. Jeho mřížka nemá náboj a patří mezi polární sorbenty. Připravuje se vysrážením gelu H_2SiO_3 z roztoku Na_2SiO_3 přidávkem HCl . Velikost jeho pórů se pohybuje v intervalu od 5 do 20 nm a je regulovatelná podmínkami zpracování. [12]

3.3 Fotokatalýza

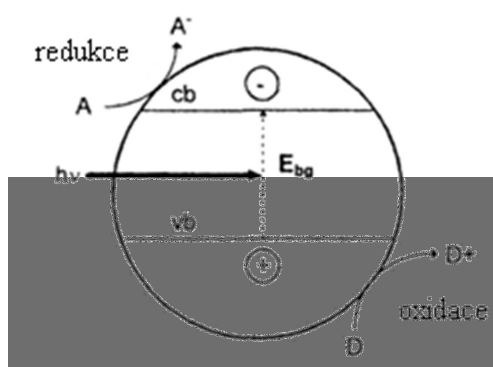
Fotokatalytické reakce jsou fotochemické procesy, které probíhají na povrchu polovodičů. Dochází při nich k zrychlení fotoreakce katalyzátorem buď interakcí se substrátem, popřípadě molekulami v excitovaném stavu nebo s primárním fotoproductem.

Po absorpci kvant záření o odpovídající vlnové délce, dochází k excitaci elektronů TiO_2 do vodivostního pásu, čímž vznikají páry elektron-díra. V nepřítomnosti vhodného akceptoru dochází ve velmi krátkém čase k rekombinaci. Je-li akceptor přítomen, může dojít k redoxní reakci. [14]



Obr. 3 Znárodnění vzniku excitovaných elektronů a dír [15]

Díry ve valenčním pásu mají dobré oxidační vlastnosti, zatímco elektrony vodivostního pásu mají dobré redukční vlastnosti. Dochází-li ke vzniku většího počtu elektronů než dír nebo naopak, projeví se to redukčními, případně oxidačními procesy s naadsorbovanými částicemi nebo povrchovými skupinami. [14]



Obr. 4 Průběh oxidace/ redukce pomocí dír ve valenčním pásu (vb)/ elektronů ve vodivostním pásu (cb)

[14]

3.3.1 Princip fotokatalytických dějů

Heterogenní katalýza se řídí pěti kroky. Prvním krokem je difúze reaktantu k povrchu katalyzátoru. Poté následuje adsorpce reaktantu na tento povrch. Třetím krokem je reakce na povrchu – dochází k vytvoření fotoindukovaných dír a elektronů a k reakcím na principu přenosu elektronu (vznik

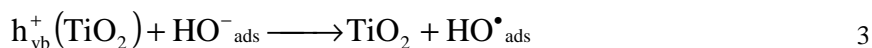
radikálů). Pak probíhá desorpce vzniklého produktu z povrchu. Proces končí difúzí produktu z povrchu. [16]

Působení fotokatalyzátoru je dobře znázornitelné na příkladu vody. Absorpcí fotonu o správné energii dochází ke vzniku elektronů a děr. Valenční pás označujeme jako vb, vodivostní pak jako cb. [17]

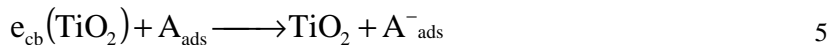


Poté může dojít k vzájemné rekombinaci nově vzniklého páru za uvolnění množství energie nebo, je-li přítomen na povrchu katalyzátoru vhodný akceptor, se uskuteční redoxní děj.

Následující dvě rovnice popisují dva způsoby vzniku OH^\bullet radikálu, který má velmi dobré oxidační schopnosti.



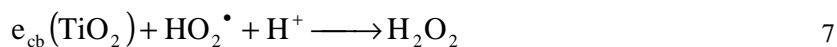
Obecně platí, že donor (H_2O), reaguje s dírami ve valenčním pásu, zatímco akceptor (O_2) bude po naadsorbování reagovat s elektrony ve vodivostním pásu. Oba tyto případy popisují rovnice níže.



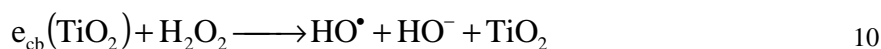
V případě adsorpce O_2 bude tedy rovnice vypadat konkrétně takto:



Reakcí níže může dojít ke vzniku H_2O_2 :



Štěpením H_2O_2 vzniká reaktivní OH^\bullet radikál:

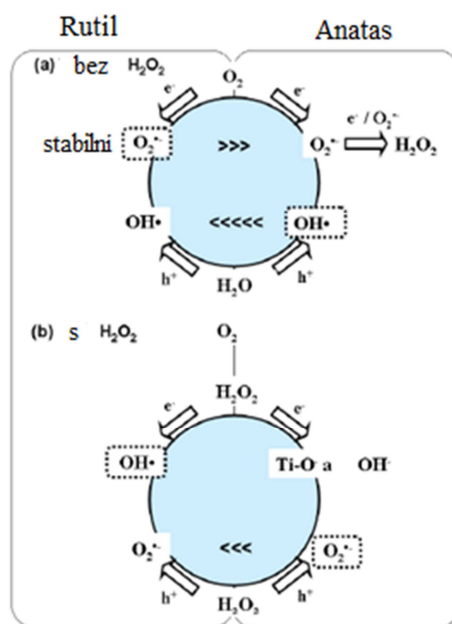


3.3.2 Porovnání fotokatalytické aktivity rutilu a anatasu

Struktury anatasu a rutilu se od sebe navzájem liší, což je jedna z příčin rozdílnosti fotoaktivit těchto dvou modifikací oxidu titaničitého. Energie zakázaného pásu pro anatas je 3,2 eV, odpovídající UV-záření o vlnové délce 388 nm. Pro rutil je energie zakázaného pásu 3,0 eV a jí příslušející vlnová délka 413 nm. Díky poměrně nízké hodnotě energie valenčního pásu mají díry v obou případech velmi vysoký oxidační potenciál.

U rutilu je energie vodivostního pásu podobná hodnotě potenciálu potřebného pro elektrolytickou redukci vody na vodík. V případě anatasu se projevují značně vyšší redukční schopnosti. Je schopen elektrolytické redukce molekulárního kyslíku na superoxid, který nabývá podobné důležitosti jako díry při degradaci organických sloučenin. [1]

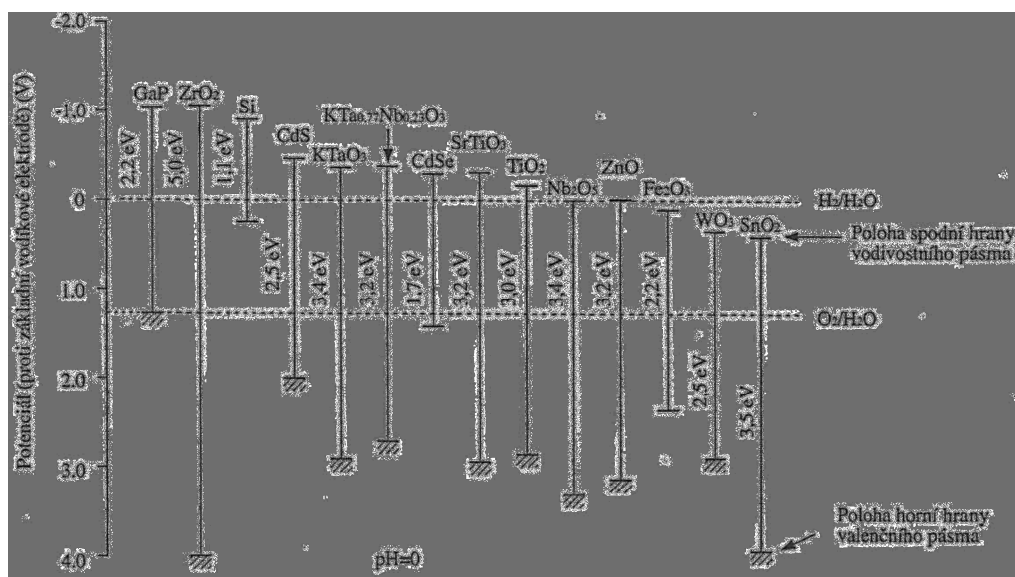
Díky menší fotokatalytické schopnosti rutilu vůči anatasu, je rychlost vzniku radikálu $\text{OH}\cdot$ u anatasu větší než u rutilu (je možné ji ale zvýšit, dojde-li k naadsorbování H_2O_2 na rutil). Rutil má na druhou stranu zase větší rychlost produkce $\text{O}_2^{\cdot-}$ než anatas (u něj se opět adicí H_2O_2 produkce znatelně zvyšuje). [18]



Obr. 5 Znáznornění rozdílů v produkci radikálu $\text{OH}\cdot$ a $\text{O}_2^{\cdot-}$ – u anatasu respektive rutilu [18]

3.3.3 Použití jiných polovodičů pro fotokatalýzu

Elektromagnetické záření vyvolávající fotokatalytickou reakci je omezeno na UV a VIS oblast. Aby mohlo dojít k elektrolytickému rozkladu vody, musí mít energie vodivostního pásu hodnotu minimálně stejnou jako je energie požadovaná k redukci vody na plynný vodík (0,00 eV v kyselém roztoku). Energie valenčního pásu pak musí dosahovat alespoň hodnoty energie pro oxidaci vody na plynný kyslík (+1,23 eV). Pro rozklad vody by tedy musel mít polovodič energii zakázaného pásu alespoň 1,23 eV. Pro polovodiče s nízkou hodnotou energie zakázaného pásu platí, že se při osvětlení ve vodném roztoku rozkládají a rozpouštějí. Přestože by tedy jejich energie potřebná k přestupu elektronu do vodivostního pásu odpovídala hodnotě energie viditelného světla, nejsou vhodné. I v případě, že bychom k oxidu titaničitému přidávali kovy nebo oxidy kovů, abychom zapříčinili absorpci světla ve VIS, nedosáhneme vyšší účinnosti. Dochází totiž k velmi rychlé rekombinaci generovaných elektronů a děr za uvolnění tepla. Právě z těchto důvodů je oxid titaničitý ve fotokatalýze nejvíce používán. [1][2]



Obr. 6 Energetický diagram typických polovodičů [2]

3.4 Charakteristika TiO₂ vrstev

3.4.1 Forma naneseného TiO₂

V praxi se setkáváme s dvěma typy používaného TiO₂ – ve formě volných suspendovaných částic nebo tenkého filmu. Použití fotokatalyzátoru ve formě suspendovaných částic není v praxi tak časté. Důvodem je hlavně obtížnost při zpětném získávání fotokatalyzátoru, který se v tomto případě vyskytuje ve vodném roztoku. Takto připravený fotokatalyzátor by musel být po každém použití separován z roztoku, což by celý proces reakce značně zkomplikovalo. Větší důležitost se tedy přikládá částicím TiO₂ ve formě tenkých filmů – tzn. imobilizované formě TiO₂. [19]

Obecně platí, že čím menší jsou částice oxidu titaničitého, tím větší je specifický povrch, který zaujmají, a společně s ním roste i fotokatalytická aktivita. Přestože by tedy forma volných částic TiO₂ dosahovala větší fotoaktivity než forma imobilizovaná, protože její částice zde zaujmají větší specifický povrch, používá se kvůli výše zmíněné „recyklaci“ forma imobilizovaná. Její fotoaktivita je dostatečně vysoká a manipulace s ní značně usnadněná. Je ovšem nutné brát v úvahu, že menší specifický povrch negativně ovlivní množství elektronů a děr vzniklých na povrchu fotokatalyzátoru a charakter absorpce záření kvůli omezenému počtu částic TiO₂, schopných záření absorbovat. [20]

3.4.2 Hydrofilní vlastnosti

Kromě fotokatalytických schopností jsou filmy oxidu titaničitého charakteristické svou superhydrofilitou vyvolanou UVA-ozářením. Většina organických hydrofobních sloučenin má pak k takovému povrchu malou afinitu, zatímco kapky vody se na filmu rozprostou a přítomné nečistoty „odplaví“. To je příčina velmi dobrých samočisticích schopností TiO₂-filmů.

Pro testování smáčivých schopností jednotlivých filmů se používá metoda měření kontaktního úhlu, který je definován jako úhel mezi rovinou povrchu filmu a tečnou kapky. Superhydrofilitě pak odpovídá vysoká smáčivost a kontaktní úhel menší než 90°. Superhydrofilita je důsledkem velkého množství hydroxylových skupin na povrchu TiO₂, které zde snižují kontaktní úhel vody. Vznikají disociací vody a následnou interakcí se vzniklými elektrony a dírami. [21]

3.5 Charakteristika TiO₂-SiO₂ vrstev

Při přípravě imobilizované formy fotokatalyzátoru TiO₂ sol-gelovou metodou byla prokázána nedostačující mechanická pevnost vzniklých vrstev. Tento problém byl vyřešen přidávkem oxidu křemičitého. Koloidní částice SiO₂ se zde chovají jako pojivo, zlepšují adhezi filmu TiO₂ na sklo a mohou zvýšit jeho hydrofilitu. [19]

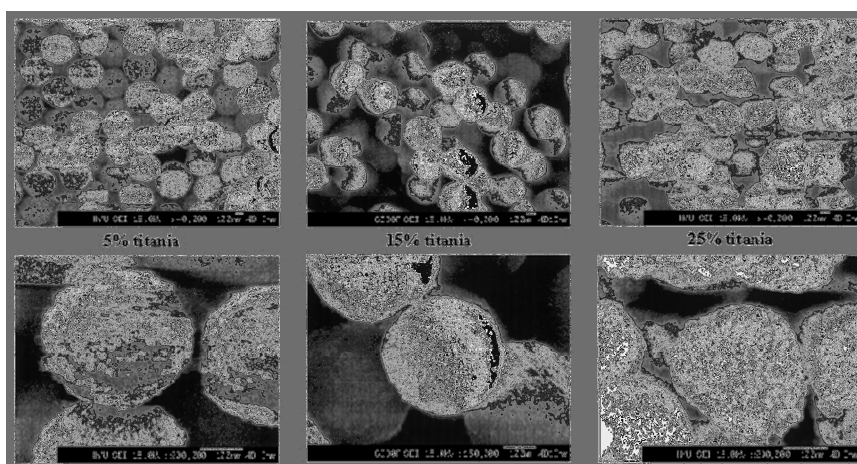
3.5.1 Vlivy oxidu křemičitého na fotokatalytickou aktivitu TiO₂-SiO₂ vrstev

3.5.1.1 Specifický povrch

Mezi dva nejdůležitější faktory, které ovlivňují specifický povrch, patří hmotnostní poměr TiO₂ a SiO₂ a pH. Stabilita TiO₂-solu je velmi citlivá na pH. Aby se předešlo agregaci TiO₂, musí být pH roztoku SiO₂ uzpůsobeno pH solu.

Hmotnostní poměr hlavních dvou komponent a pH má vliv na výsledný specifický povrch vrstev, což bylo dokázáno při použití metody sol-gel. Sol TiO₂ (prekurzor tetraisopropoxid titaničitý) byl přidán k roztoku SiO₂ (prekurzor tetraethylorthosilikát), který byl předtím okyselen (aby bylo dosaženo stejného pH jako v případě TiO₂ solu). Pak bylo pH roztoku navýšeno přidávkem NaOH.

Zjistilo se, že je možné regulovat specifický povrch pomocí hmotnostního poměru oxidu titaničitého a křemičitého. Maximálního specifického povrchu je dosaženo při obsahu 15 hm. % TiO₂, kdy dochází ke vzniku optimální vrstvy filmu. U nižších hmotnostních poměrů (5 hm.% TiO₂) jsou přítomny izolované částice TiO₂ navázané na SiO₂, přítomnost izolované formy TiO₂ byla prokázána z tvaru povrchu pojiva. V případě vyšších hmotnostních poměrů (25 hm.%) dochází ke shlukování částic TiO₂ do aglomerátů. [22]



Obr. 7 SEM-snímky zaznamenávající různý hmotnostní poměr TiO₂ a SiO₂ [22]

Důležitou roli pro jednodílnost povrchu hraje hodnota pH, která ovlivňuje velikost elektrokinetického (zeta) potenciálu. Elektrokinetický potenciál charakterizuje rozdíl potenciálů na pohybovém rozhraní v difúzní části elektrické dvojvrstvy. Společně s potenciálem v pevné části určuje velikost Nernstova potenciálu, který vypovídá o potenciálovém spádu mezi pevnou fází a roztokem. Samotný náboj na povrchu částice je určen pevnou částí.

Nejvhodnější hodnota pH je 4,5, dochází při ní totiž ke vzniku uniformní vrstvy a hladkého povrchu fotokatalyzátoru díky maximálnímu rozdílu elektrokinetických potenciálů mezi TiO₂ a SiO₂. V případě, že je hodnota pH rovna 3 nebo 6, objevuje se nedostatečný rozdíl, TiO₂ se vyskytuje ve dvou formách – naadsorbované na SiO₂ nebo ve formě vysrážených částic. Je-li pH = 2, jedná se

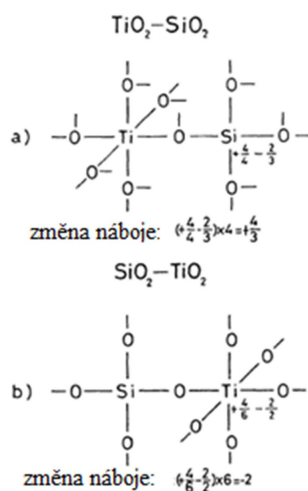
o elektrostaticky stabilizovanou oblast, TiO_2 -sol neinteraguje s povrchem SiO_2 , protože oba typy částic mají kladný elektrokinetický potenciál (celkový náboj se tedy jeví jako záporný). [22]

3.5.1.2 Zvýšení hydrofilního charakteru

Při správně definovaném poměru TiO_2 a SiO_2 dochází ke zvýšení acidity povrchu, což je typický projev u binárních oxidů kovů. TiO_2 a SiO_2 částice se vyskytují nejen ve formě svých oxidů, ale na jejich rozhraní dochází ke vzniku komplexních oxidů. Tento fakt potvrzuje existence Ti-O-Si vibrací prokázaná v FTIR spektru.

Vyšší kyselost způsobuje difúzi kationtů Si^{4+} a Ti^{4+} do struktury TiO_2 a SiO_2 . Tyto legující kationty si zanechávají své původní koordinační číslo (u Si 4, v případě Ti 6) a tvoří $\text{SiO}_4^{4/3+}$ a TiO_6^{2-} . Tímto podporují disociaci nebo adsorpci vody, což v důsledku vede ke větší hydrofilitě na povrchu.

Legující kation se váže na stejný počet kyslíků, které mají jinou konfiguraci než v případě samotných oxidů. Dochází tedy k nevyváženosti nábojů. Ta se vypočítá pro každou vazbu legujícího kationtu a následně se vynásobí celkovým počtem vazeb, jak je uvedeno na Obr. 8. [21][23]



Obr. 8 Znáznornění modelové struktury $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, je-li hlavním oxidem: a) TiO_2 , b) SiO_2 [23]

Acidita povrchu zde má podobu stabilních hydroxylových skupin, s jejich rostoucím počtem roste i hydrofilita. Tyto hydroxylové skupiny vznikají při disociaci vody. Při měření kontaktních úhlů vody u $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ filmů bylo zjištěno, že ve tmě (před UVA-ozáření) dochází k jeho nárůstu. Projevuje se tedy hydrofobní charakter. Po ozáření se s rostoucím časem snižuje kontaktní úhel, zvyšuje se tedy hydrofilita, což je způsobeno právě vznikem OH-skupin. [20]

3.5.1.3 Adsorbce reaktantů

Oxid křemičitý ovlivňuje také schopnost adsorpce, která je většinou určujícím krokem pro fotokatalytickou reakci. U filmů $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ byla prokázána větší adsorpční kapacita než v případě čistého TiO_2 . Oxid křemičitý zde plní funkci adsorbentu a zapříčiňuje např. zvýšenou koncentraci organických polutantů v blízkosti TiO_2 . Množství naadsorbovaných molekul látky na povrchu katalyzátoru se zvyšuje s rostoucím specifickým povrchem. [24]

3.5.1.4 Energie zakázaného pásu

Ke zvýšení energie zakázaného pásu dochází se zmenšující se velikostí částic TiO_2 ve filmu, čímž se zvětšuje oxidační (redukční) potenciál generovaných děr (elektronů). Čím větší je energie zakázaného pásu, tím dochází k většímu posunu absorpčního maxima k nižším vlnovým délkám – tzn. „modrý posun“. Větší rozměr zakázaného pásu má za následek redukci rekombinovaných děr a elektronů během ozařování.

Za zvětšení zakázaného pásu je odpovědná také tvorba vazby Ti-O-Si na rozhraní $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, která zde silně ovlivňuje elektronovou strukturu atomů kyslíku a titanu (viz kap. Zvýšení hydrofilního charakteru). [24]

3.5.1.5 Teplotní stabilita

Iontový poloměr křemičitého iontu Si^{4+} je menší než iontu titaničitého Ti^{4+} , což umožňuje „zabudování“ Si^{4+} do mřížky TiO_2 . To vede k vyšší teplotní stabilitě pro strukturu anatasu a tudíž potlačení jeho fázové přeměny na rutil. Ten má fotoaktivitu menší než anatas a jeho vznik bývá proto ve většině případů nežádoucí. [25]

3.5.1.6 Velikost krystalů

U nejvíce fotoaktivní formy TiO_2 – anatasu může mít přítomnost SiO_2 vliv na velikost krystalů. Změna ve struktuře (viz kap. Teplotní stabilita) má za následek redukci růstu krystalů z důvodu snížení počtu jejich kontaktních bodů. [25]

3.6 Metody přípravy hybridních $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ vrstev v kapalně fázi

3.6.1 Metoda sol-gel

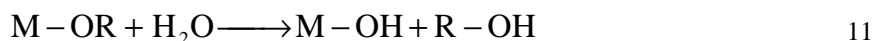
Jedním z efektivních způsobů jak vytvořit tenkou imobilizovanou formu katalyzátoru je metoda sol-gel. Jejími výhodami jsou především jednoduchost, univerzálnost, homogenita a nenáročnost, co se podmínek při jejím provádění týče. Principem této metody je přeměna kapalně fáze (solu) na fázi tuhého (gel).

Sol je fázový koloid, který obsahuje částice o velikosti 1–500/1000 nm. Je typický pro svou termodynamickou nestabilitu – velmi často v důsledku koagulace zgelovatí a zanikne. Jeho dominantním stabilizačním faktorem je elektrická dvojvrstva.

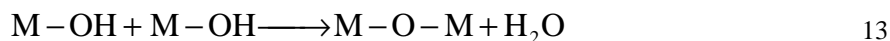
Z fázových koloidů mohou vznikat gely, dojde-li k částečnému narušení stabilizačního faktoru v různých místech systému. Tato místa zeslabení se nazývají styčné body, přes ně se pak částice navzájem propojují. Po jejich pospojování vznikne prostorová síť vyplněná disperzním prostředím (rozpouštědlem). Prostorová síť je zdrojem pevnosti systému, disperzní prostředí je pak zodpovědné za pohyblivost.

3.6.1.1 Jednotlivé kroky metody sol-gel

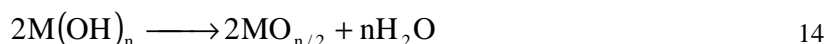
- Vznik solu: hydrolýzou vodného roztoku alkoxidu kovu, vzniká hydroxid kovu:



- Gelace: vznik gelu jako síťované struktury obklopené rozpouštědlem polykondenzací hydrolyzovaného alkoxidu kovu:
reakcí s nehydrolyzovaným nebo hydrolyzovaným alkoxidem kovu:



- Zrání gelu: formování gelu pokračuje polykondenzačními reakcemi, zvyšuje se počet styčných bodů, přes které se síť propojuje
- Sušení gelu: dochází k odstranění vody a jiných tekutin z pórů gelu při přibližně 200 °C
- Typickým příkladem dalšího kroku je kalcinace. Provádí se při teplotě 400–800 °C, dochází k úplné dehydrataci, následně k pyrolyze a konverzi na čistě minerální oxid.



Jako prekursorzy této metody se v případě oxidu titaničitého nejčastěji volí buthyloxid titaničitý nebo propoxid titaničitý a v případě oxidu křemičitého pak tetraethoxysilan. [26]

3.6.2 Metoda „brick and mortar“ („cihla a malta“)

Touto metodou je možné připravit vysoce účinné transparentní TiO_2 - SiO_2 vrstvy pro fotokatalytické aplikace. Nanokrystaly TiO_2 a koloidní částice SiO_2 zde plní funkci „cihel“, které se začleňují do amorfnní fáze SiO_2 (TEOS), fungující na principu chemického lepidla, které drží jednotlivé „cihly“ pohromadě. Tato interakce vyvolává značný synergický efekt, projevující se schopností vytvářet vysoce porézní krystalické struktury již při nízkých teplotách.

Nanášené vrstvy vykazují vysokou transparentnost, velmi dobré optické vlastnosti a adhezi k substrátu. Šířku vrstev je možné navolit od desítek nanometrů po několik mikrometrů. Na rozdíl od klasických sol-gelových filmů, je zde možné nanášet více vrstev na sebe, přičemž tloušťka a specifický povrch lineárně roste a nedochází ke změně porozity. Maximální doporučený počet vrstev je 4–5, při vyšším počtu totiž dochází ke změnám pórovitosti systému. [27]

Pro přípravu fotokatalyticky aktivní kapalné fáze se používají tyto složky: [28]

- anatasové částice TiO_2
- pojivo vzniklé smícháním koloidního roztoku s hydrolyzovanými molekulami křemičitých alkoxidů nebo organosilanů
- organické rozpouštědlo
- voda

3.6.2.1 Příprava krystalického TiO_2

Jako zdroj TiO_2 se používá chlorid titaničitý, oxid-síran titaničitý nebo titaničité alkoxidy. Upřednostňuje se použití tetraisopropoxidu titaničitého (TTIP).

Za pokojové teploty se za stálého míchání k 5–45 ml TTIP přidá 1–10 ml čistého ethanolu. Hned poté je k tomuto roztoku po kapkách přidán vodný roztok kyseliny (nejvhodnější je $HClO_4$) o optimální koncentraci 1–3 ml kyseliny na 90 ml vody. Přítomností kyseliny dojde k hydrolyze titaničitých sloučenin a vysráží se slabě rozpustný amorfnní TiO_2 .

Získaná suspenze je refluxována při teplotě 100°C, čímž dojde ke krystalizaci a vzniku anatasových nanočástic. Tato forma TiO_2 už je, na rozdíl od té amorfnní, fotokatalyticky aktivní. Doba refluxu je 2–100 hod, optimálně však 30–60 hod. Při kratší době nedochází k úplnému vysrážení všech nanokrystalů TiO_2 . Delší doba průběhu refluxu nepřispívá ke zvýšení fotoaktivity výsledného povrchu. Vzniklý sol obsahuje 2–10 hm.% TiO_2 . Velikost částic v solu je 15–80 nm. [28]

3.6.2.2 Příprava SiO_2

Hlavní složkou pojiva jsou křemičité alkoxidy (a/nebo organosilany) a koloidní SiO_2 . Molární poměr těchto složek se pohybuje mezi hranicemi 2 : 1 a 1 : 2. Pojivo slouží ke zlepšení pevnosti a odolnosti vůči otěru výsledného fotoaktivního povlaku. Zároveň také zvyšuje jeho superhydrofilní vlastnosti.

Mezi nepoužívanější alkoxidy patří tetramethoxysilan, tetraethoxysilan, tetrapropoxysilan a tetraisopropoxysilan. Nejvhodnější z nich je tetraethoxysilan (TEOS). Místo alkoxidu (nebo zároveň s ním) mohou být použity organosilany, které mají místo jedné alkoxy-skupiny nenasycenou C-C vazbu. Pozitivně ovlivňují pevnost připravených vrstev. Nejvíce používaným organosilanem je 3-glycidoxypopyl-trimethoxysilan.

Koloidní SiO_2 se připravuje disperzí čistého SiO_2 ve vodě. Průměrná velikost jeho částic je v rozmezí 1–200 nm a zabraňuje rozptylu viditelného záření v částicích. Oproti hydrolyzované formě má koloidní SiO_2 větší stabilitu vůči vodě, protože koloidní částice jsou zcela zkoncentrovány. Komerčním často používaným zdrojem SiO_2 je Levasil 200/30% a Levasil 300/30%.

Vhodný křemičitý alkoxid nebo jejich směs, případně směs s organosilany se smíchá s koloidním roztokem SiO_2 . Za nepřetržitého míchání se přidá daný objem anorganické kyseliny (nejlépe HClO_4). Po 10 min se k roztoku přidá stanovený objem primárního alkoholu (ethanol, 1-propanol). Po 24 hodinovém míchání může být roztok použit. Všechny kroky by měly probíhat v teplotním intervalu 15–30 °C. [28]

3.6.2.3 Organická rozpouštědla

Hlavní funkcí organického rozpouštědla je zlepšit smáčivost fotoaktivních vrstev na různých substrátech, a to především na těch hydrofobních jako sklo a polymerní substráty (polyethylen, polypropylen, polyakrylát).

Rozpouštědlo musí být dostatečně těkavé na to, aby se při dané teplotě odpařovalo v krátkém čase. Zároveň musí být jeho teplota varu větší než 100°C, aby se z povrchu neodpařovalo dříve, než dojde k odpaření vody. Nejvíce používaná je kombinace rozpouštědel: 2-propoxyethanol s 1-propanolem a 2-methoxyethanol s 1-butánolem. Jejich výhodou je, že nezpůsobují shlukování částic TiO_2 , jsou netoxické a částečně rozpustné ve vodě. [28]

3.6.2.4 Voda

Voda se přidává jako univerzální neškodné rozpouštědlo zajišťující optimální obsah sušiny podle metody aplikace a požadované tloušťky. [28]

3.6.2.5 Vznik TiO_2 - SiO_2 disperze

K připravenému TiO_2 -solu se přidá za stálého míchání při teplotě 15 až 30 °C pojivo, voda a organické rozpouštědlo. Původní TiO_2 sol zaujímá 0,5–50 % z objemu nově vzniklého roztoku. Při nízkých objemových koncentracích TiO_2 v roztoku dochází ke vzniku opticky vysoce kvalitních a transparentních povrchů, které ovšem vykazují nízkou fotoaktivitu díky malému obsahu TiO_2 částic. Příliš vysoká koncentrace roztoku vede sice k vysoké fotokatalytické aktivitě, ale vzniklé povrchy mají špatné optické vlastnosti.

Fixace vrstvy se dosahuje sušením, kalcinací zde není potřebná. [28]

3.7 Substráty pro nanášení fotoaktivních vrstev

Výběr vhodného substrátu pro nanášení vrstev TiO_2 - SiO_2 hraje velmi důležitou roli. Nejčastěji se používá borosilikátové a křemenné sklo. Jejich hlavními přednostmi jsou transparentnost v UV-oblasti a fakt, že zvyšují přilnavost filmu k povrchu substrátu. Při jejich nahrazení musí nový substrát

splňovat následující podmínky: nízká cena, malá hmotnost, dobrá tvarovatelnost, transparentnost v UV-oblasti, odolnost proti oxidačním podmínkám, usnadnění kontaktu fotokatalyzátoru s degradující látkou a pevné uchycení fotokatalyzátoru na substrát. Těmto podmínkám vyhovují některé polymerní materiály. Další testované materiály byly např. keramika a hliník, u kterých byla ale prokázána mnohonásobně nižší fotoaktivita filmu než v případě skleněného substrátu. [29]

Při využití sol-gelové metody čelí příprava anorganických filmů na organické nosiče jistým problémům. Jedním z nich je špatná adheze filmu, která se řeší modifikací povrchu. Ke vzniku krystalů dochází při teplotách, které nejsou slučitelné s termálně citlivým substrátem (u polyethylentereftalátu a acetátu celulózy dochází při teplotách nad 75 °C, resp. 145 °C k jejich poškození). Tomuto problému se předchází okyselením použitého roztoku a vzniklá suspenze pak může být na substrát nanášena i při pokojové teplotě. [29]

Oproti tomu u metody „brick and mortar“ nejsme vázáni na použití pouze anorganického substrátu, popřípadě okyselení nanášeného roztoku u organických substrátů. PET fólie s nanesenou fotokatalytickou vrstvou byly testovány a ukázalo se, že jsou spolehlivým nosičem. K jejich fotodegradaci dochází až v oblasti UVB-záření (kdy je napadena esterová vazba), ale předpokládaná rychlost degradace je nízká. Navíc při fotokatalytických reakcích se nejčastěji pracuje v UVA-oblasti. [27][30]

3.8 Metody nanášení tenkých vrstev $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ z kapalné fáze

Rozlišujeme tři metody nanášení vrstev: z kapalné fáze, z plynné fáze a vakuové nanášení. Materiály používané v metodě nanášení z kapalné fáze nejsou standardizovány a musí být většinou vyráběny uživatelem, což se může jevit jako značná nevýhoda. Výhodou je schopnost vytváření materiálů s výbornými vlastnostmi (např. samočisticí a odmlžovací schopnosti) levněji než v případě jiných metod. To je v dnešní době hlavní důvod stále častějšího používání této metody. Další nespornou výhodou je velké množství způsobů, kterými můžeme vrstvy nanášet. [31]

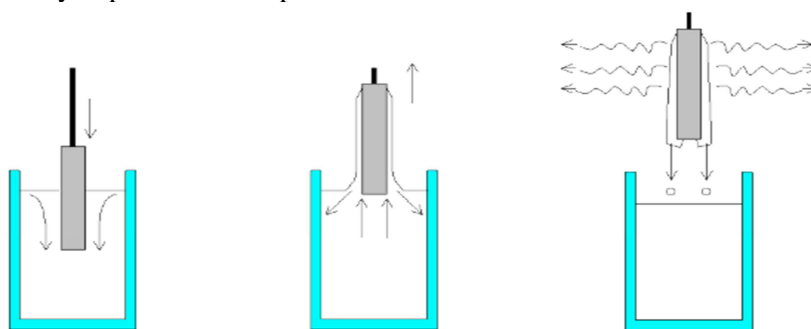
3.8.1 Dip coating (Metoda vytahování z roztoku)

Jedná se o proces, kdy je substrát ponořen do roztoku a pak z něj danou rychlostí vytahován. Tloušťka vrstvy je dána rychlostí vytahování, viskozitou roztoku a teplotou. Při zachování vysoké optické kvality je možné připravit vrstvy o tloušťce 20 nm až 50 μm .

Využívá se taky modifikace této metody, kdy je velikost vrstvy filmu závislá na úhlu mezi smáčeným substrátem a roztokem.

Jednotlivé kroky metody dip coating jsou: [31]

- ponoření substrátu do roztoku
- vytvoření vrstvy na substrátu
- gelace vrstvy odpařováním rozpouštědla



Obr. 9 Jednotlivé kroky metody dip coating [31]

3.8.2 Spin coating (Metoda rotačního lití)

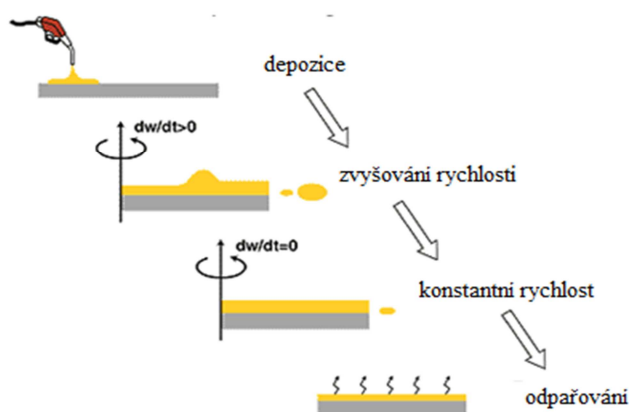
Jedná se o velmi často používanou a levnou metodu, při které se na substrát aplikuje nadměrné množství roztoku ručně (pomocí injekční stříkačky) nebo automaticky. Ke vzniku vrstvy požadované tloušťky dochází rotací substrátu, jejíž rychlost bývá až 3000 ot/s. Rotací vzniká odstředivá síla, která roztok rozprostře po celém povrchu substrátu. Používaná rozpouštědla bývají těkavá, což napomáhá jejich rychlému odpaření po vytvoření filmu. Pro vytvoření homogenní vrstvy je nezbytné, aby byla rychlost rotace po dobu vzniku filmu konstantní.

Proces spin coating se skládá z následujících 4 kroků:

- nanesení nátěrové vrstvy na povrch substrátu
- zvyšování rotační rychlosti substrátu na požadovanou hodnotu
- odstředování za konstantní rychlosti rotace
- odpařování rozpouštědla

Touto metodou je možné připravit filmy s tloušťkou menší než 10 nm. Obecně platí, že čím vyšší je rychlost a doba rotace, tím tenčí je vytvořená vrstva filmu. Výslednou tloušťku filmu ovlivňuje především charakter nanášeného roztoku (viskozita, těkavost, množství pevných látek) a zvolené parametry rotačního procesu (výsledná rotační rychlost, zrychlení, rychlost odpařování).

Nevýhodou tohoto procesu je s ním spojený značný odpad vznikající rotací substrátu a omezená velikost substrátu. [31][32]

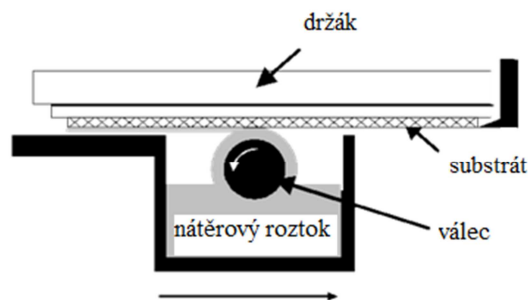


Obr. 10 Znáornění jednotlivých kroků metody spin coating [33]

3.8.3 Capillary coating (Metoda válcového nanášení)

Nespornou výhodou této metody je kromě vysoké optické kvality naneseného filmu především fakt, že dochází k využití celého nanášecího roztoku a nevzniká tedy žádný odpad.

Nátěrový válec se otáčí ponořen do roztoku, aniž by se dotýkal substrátu. Mezi válcem a substrátem vzniká meniskus, který tak vytváří kontakt roztoku se substrátem. Získaný film má vysoce uniformní povrch. Tloušťka nátěru při zachování optické kvality může dosahovat až 15 μm . [31]

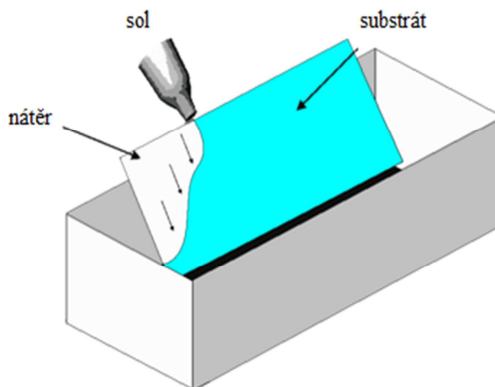


Obr. 11 Princip capillary coating [31]

3.8.4 Flow coating (Metoda nanášení litím)

Tato metoda je založena na polévání substrátu různým množstvím nanášeného roztoku. Tloušťka výsledného filmu je pak závislá na úhlu sklonu substrátu při nanášení, viskozitě roztoku a odpařovací rychlosti rozpouštědla.

Výhoda tohoto procesu je v nanášení vrstev na rozměrnější substráty. Po nanesení se doporučuje provést odstředění, abychom získali homogenní vrstvu filmu. V opačném případě bude tloušťka vrstvy na substrátu růst shora dolů. [31]

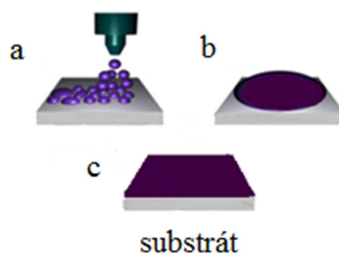


Obr. 12 Znázornění metody flow coating [31]

3.8.5 Spray coating (Metoda nanášení nástřikem)

Metoda nanášení rozpouštědla nástřikem je oproti metodě dip coating až desetkrát rychlejší (dosahuje maximální hodnoty rychlosti 1m/min) a má menší odpad. Její výhodou je, že se může použít i pro pokrytí nepravidelně tvarovaných skleněných povrchů. Touto technikou je možné připravit povlaky o šířce od 100 do 220 nm. [31]

Rozdíl mezi dip coatingem a spray coatingem je ten, že v případě dip coatingu se jedná o metodu založenou na nízkých bodech varu rozpouštědla (ethanol, 2-propanol) za účelem rychlého a úplného odpaření rozpouštědla po nanesení povlaku. Taková rozpouštědla ale není možné použít pro spray coating, protože by docházelo k jejich odpaření již při „letu“ a na substrát by tedy dopadal suchý prášek, což by znemožnilo vytvoření homogenního povrchu. Proto se tomuto problému předchází přidávkou rozpouštědel, která se odpařují pomaleji (glykoly a jejich ethery). [34]



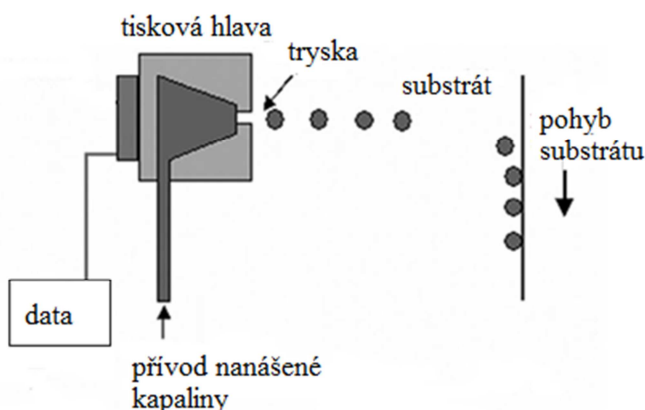
Obr. 13 Jednotlivé kroky metody spray coating: (a) kapky nástřiku jsou nanášeny pomocí trysky konstantní rychlostí na substrát o dané teplotě, (b) dochází k rozlití roztoku po celé ploše substrátu, (c) odpaření rozpouštědla [35]

3.8.6 Material printing (Materiálový tisk)

Jedná se o metodu nanášení vrstev materiálu v disperzní formě v kapalně fázi. Vyskytují se dva typy materiálového tisku – kontinuální a drop-on-demand. [36]

3.8.6.1 Drop-on-demand tisk

Drop-on-demand je technologie tisku, při které nedochází ke spojitému uvolňování kapek z tiskové hlavičky. Kapky vznikají tlakovým pulsem v hlavici, podle kterého se tato technologie dělí na termální a piezoelektrický tisk.



Obr. 14 Schéma metody drop-on-demand [37]

V případě termálního tisku se pro uvolnění kapek využívá teplo. Zahříváním roztoku vytváří tryska bublinu, která díky tlaku exploduje na substrát. Vlivem podtlaku pak v trysce vzniká další bublina a celý proces se opakuje. Při této metodě je nutné používat tepelně odolný roztok a zároveň je nezbytné dostatečné chlazení. Mezi každým cyklem se tedy roztok musí zahřát a následně zchladit.

Piezoelektrický tisk je založen na použití piezo-krystalu, který je uložený v tiskové hlavě a při dostatečném elektrickém proudu vytváří tlak k vytlačení roztoku z trysky. Výhodou oproti předcházejícímu případu je to, že není potřeba roztok odolný teple. [36]

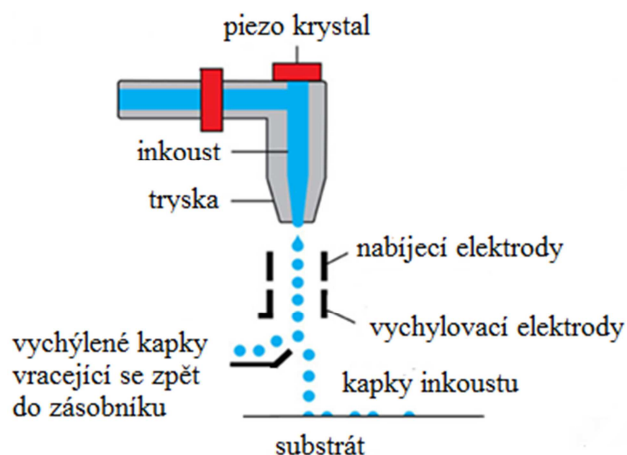
3.8.6.2 Kontinuální tisk

Dochází zde ke konstantnímu proudění nabitých inkoustových kapek. Tisková hlava obsahuje generátor kapek, který rozděljuje roztok do jednotlivých kapek. Ty potom díky piezoelektrickému krystalu ve vysoké frekvenci (50–175 kHz) vchází mezi elektrody, které vytvářejí náboj každé z nich.

Velikost náboje kapky určuje, do jaké míry bude následně kapka vychýlena z proudu nanášeného roztoku. Nabité kapky dopadají na vychylovací desku, která pomocí elektrostatického pole rozhodne, které z kapek budou vytisknuty a které budou vráceny zpět do zásobníku.

Vychylování může být dvojího typu: binární a vícenásobné. U vícenásobného dopadají kapky určené k tisku na povrch substrátu v různých směrech, zatímco u binárního vychylování jsou tisknuty kapky nevychýlené.

Vysoká frekvence generování kapek zaručuje velkou rychlost tisku. [36]



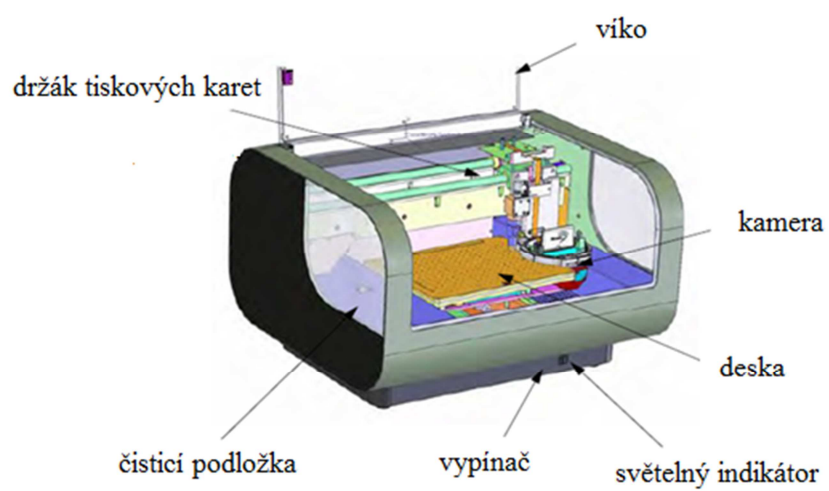
Obr. 15 Kontinuální tisk [38]

3.8.6.3 Tiskárna FujiFilm Dimatix 2831

Tato tiskárna pracuje na principu drop-on-demand. Pomocí elektrických signálů, které vstupují do tiskové hlavy, dochází k deformaci piezoelektrických prvků a vytlačení kapky z trysky. Tisková hlava obsahuje 16 trysek, které můžeme zahřát až na 70 °C, což vede ke snížení viskozity zejména u polymerních roztoků. Substrát je umístěn na vyhřívané desce, kterou je možno zahřát na teplotu 60 °C a přispět tak k urychlení odpařování rozpouštědla a tedy vysoké rychlosti tisku.

Součástí tiskárny jsou dvě kamery. První je stroboskopická a zprostředkovává zpomalený pohled na tvorbu kapek z tiskové hlavy, podává tak informaci o rychlosti kapek, která se dá korigovat změnou elektrických signálů v tiskové hlavě. Druhá kamera je vertikální a zachycuje zvětšený pohled na substrát. Pomocí ní můžeme nastavit počátek tisku a měnit tepelnou roztažnost substrátu.

Tisknutelné jsou filmy o maximálních rozměrech 20 × 30 cm a tloušťce 25 mm. Každá tryska zaujímá 254 μm a charakteristická velikost její kapky je 1 a 10 pl. [39][40]



Obr. 16 Tiskárna FujiFilm Dimatix 2831[41]

4 POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY

4.1 UV-VIS spektrofotometrie

Principem této metody je absorpce kvant záření zředěnými roztoky z oblasti UV a VIS, při které dochází k excitaci valenčních elektronů v molekulových orbitalech. Energie tohoto záření je podle Planckova vztahu nepřímo úměrná vlnové délce, h je Planckova konstanta:

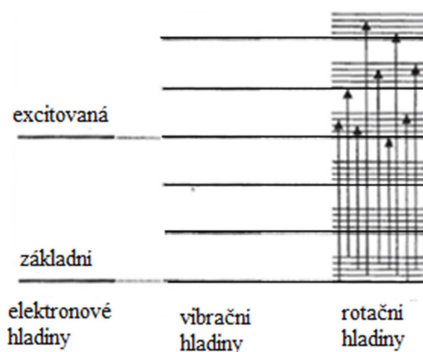
$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda}, h = 6,626 \cdot 10^{-33} \text{ J} \cdot \text{s} \quad 15$$

4.1.1 Energetické hladiny

Vnitřní energie molekuly je dána součtem 3 typů energií: elektronové, vibrační a rotační. Ty mohou nabývat jen určitých hodnot, které odpovídají jednotlivým hladinám energie. Největší rozdíl energií je mezi základní a excitovanou elektronovou hladinou, menší pak mezi energiemi sousedních vibračních hladin a nejmenší v případě rotačních hladin.

Za běžných podmínek se molekula nachází na základní vibrační hladině, nedochází k excitaci jejích elektronů. Po absorpci energie fotonu dojde k přechodu elektronu na excitovanou hladinu a molekula přechází na určitou vibrační a rotační hladinu.

Při přechodu elektronu do excitovaného stavu se zachovává mezijaderná vzdálenost. Té ovšem nemusí odpovídat minimální energie excitovaného stavu. K úpravě mezijaderné vzdálenosti dochází vibrační a rotační relaxací až dodatečně, protože hmotnost jader atomů je větší než hmotnost elektronů a tudíž i vzájemný pohyb atomů v molekule – vibrace molekuly je pomalejší (10^{-12} s) než rychlost přechodu elektronu (10^{-15} s). Tento jev se nazývá **Franck-Condonův princip**. [42]



Obr. 17 Schéma přechodu elektronů při absorpci UV- nebo VIS-záření [42]

4.1.2 Základní vztahy

Dopadá-li na kyvetu s roztokem vzorku zářivý tok Φ_0 , dochází k jeho částečnému odrazu, rozptýlení a absorpci, přičemž se předpokládá, že rozhodující část připadá na jeho absorpci.

Transmittance charakterizuje relativní část prošlého záření, je to tedy poměr mezi zářením vzorkem prošlým a do vzorku vstupujícím.

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad 16$$

Absorbance je záporný dekadický logaritmus transmitance, přičemž pro přesnost měření je vhodné nepřekračovat hodnoty $A = 1$. Je to aditivní veličina. Dochází-li tedy k absorbování záření více než jednou složkou, je celková absorbance součtem absorbancí jednotlivých složek.

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad 17$$

Bouguer-Lambert-Beerův zákon charakterizuje lineární závislost absorbance na koncentraci roztoku podle vzorce (ε označuje molární absorpční koeficient, l délku kyvety):

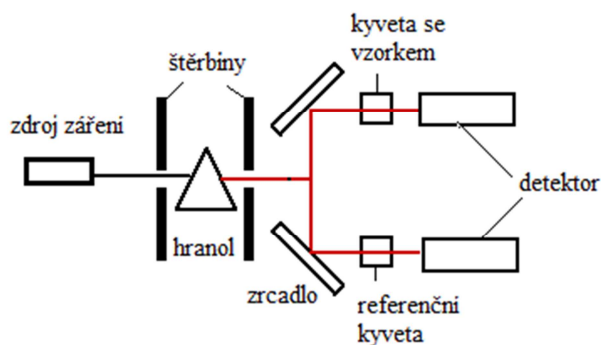
$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad 18$$

Je platný pro koncentrace zředěných roztoků přibližně do 10^{-2} mol/dm^3 . [42]

4.1.3 Instrumentace

Uspořádání spektrofotometru se může rozdělit do 4 částí: [42]

- Zdroj záření – pro viditelnou oblast se nejčastěji používají wolframové a halogenové lampy, pro ultrafialovou oblast pak deuteriové lampy.
- Monochromátor – vybírá ze vstupujícího záření různých vlnových délek jen určitou část spektra. Rozsah vlnových délek záření vystupujícího z monochromátoru je dán šířkou štěrbiny.
- Místo s umístěným vzorkem – u dvoupaprskového spektrofotometru prochází monochromatické paprsky kyvetou se vzorkem i kyvetou s blankem.
- Detektor – nejčastěji se používají fotonásobiče a lineární diodová pole. U fotonásobičů dochází vlivem dopadajícího fotonu k vyražení elektronů z katody, které pak putují směrem k anodě přes dynody, kde díky této kolizi vznikají další elektrony. V případě lineárního diodového pole dochází k rozkladu paprsku disperzním prvkem (optickou mřížkou) na jednotlivé vlnové délky, které jsou pak detekovány množstvím fotodiod.



Obr. 18 Jedna z možných instrumentací dvoupaprskového UV-VIS spektrofotometru [43]

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité materiály a přístroje

5.1.1 Chemikálie a materiály

- Slovinský sol, dodávaný univerzitou v Nové Gorici (Slovinsko)
- PET fólie (standardní montážní polygrafická fólie)
- 2,6-dichlorindofenol, Sigma-Aldrich
- Acid Red 1, Centrum organické chemie Pardubice
- Acid Orange 7, Centrum organické chemie Pardubice
- Ftalocyanin, Centrum organické chemie Pardubice

5.1.2 Vybavení laboratoře

- Ponorný reaktor
- Čerpadlo
- Nízkotlaká výbojka 125 W, Osram
- Analytické váhy Scaltec SPB 32
- Materiálová tiskárna Dimatix Materials Printer DMP 2800
- Dvoupaprskový UV-VIS spektrofotometr Spektronic Unicam Helios α

5.1.3 Software

- Microsoft Excel
- Vision V3.50
- Origin 8

5.2 Příprava vzorku

5.2.1 Příprava námi použitého solu

Sol byl připraven v partnerské laboratoři na univerzitě v Nové Gorici následujícím způsobem:

V baňce s kulatým dnem byl smíchán čistý ethanol s tetraisopropoxidem titaničitým (TTIP). Zvlášť bylo přidáno 2,778 ml 70 % HCl ke 250 ml dvakrát deionizované vody. Takto okyselená voda pak byla přidávána po kapkách za stálého míchání ke směsi čistého ethanolu a TTIP. Následně byl proveden reflux směsi po dobu 48 hod.

V kádince byl připraven druhý roztok smícháním TEOS s Levasilem 200/30%, za stálého míchání byla přidána HCl a 1-propanol za vzniku roztoku pojiva SiO_2 .

Oba dva roztoky byly v poměru 1:1 smíchány.

Výsledný sol byl následně použit pro vznik „inkoustu“ vhodného pro nanášení materiálovým tiskem. Smícháním 25 ml isopropanolu, 25 ml propoxyethanolu a 2 ml ethylenglykolu byl připraven roztok směsného rozpouštědla, ve kterém byl výsledný sol naředěn tak, že do tiskové hlavy o objemu 1,5 ml byla vpravena směs připravená z 3 ml solu a 12 ml směsného rozpouštědla. [44]

5.2.2 Tisk vzorku

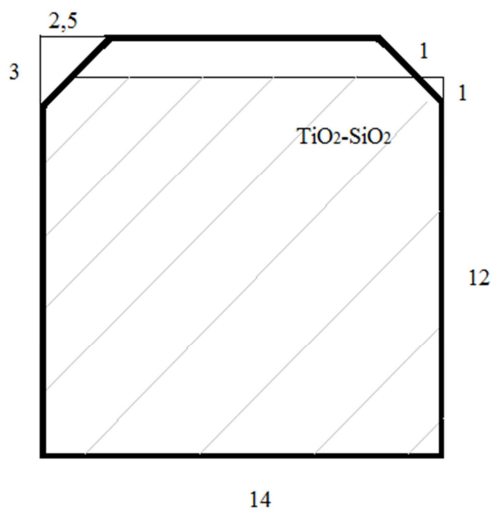
Pro nanášení vrstev $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ solu byla použita materiálová tiskárna Dimatix 2831. Do zásobníku tiskové hlavy tiskárny byl zředěný sol vpraven pomocí stříkačky s tupou jehlou a zavedeným membránovým filtrem s velikostí pórů $0,45\ \mu\text{m}$. Díky membránovému filtru nedojde k proniknutí velkých částic do tiskové hlavy a zabrání se tak ucpání jejích trysek.

Na každou folii byly vytištěny 2 obdélníkové plochy o rozměrech $16 \times 14\ \text{cm}$. Teplota tiskové hlavy byla $30\ ^\circ\text{C}$, teplota substrátu pak $40\ ^\circ\text{C}$. Byla zvolena rozteč trysek tiskové hlavy $25\ \mu\text{m}$. Objem jedné kapky byl 10 pl.

Na fólie byly nanášeny 1–4 vrstvy.

5.2.3 Příprava substrátu

Jako substrát byla použita montážní standardní polygrafická fólie o šířce $200\ \mu\text{m}$, která byla před tiskem opláchnuta v isopropanolu. Aby byla zajištěna dobrá cirkulace roztoku v reaktoru, byly upraveny rozměry fólie z původních $16 \times 15\ \text{cm}$ na $14 \times 15\ \text{cm}$, přičemž fotokatalytická plocha používané fólie zaujímala rozměry $181\ \text{cm}^2$ (výpočet: $14 \cdot 13 - 2 \cdot \frac{1 \cdot 1}{2} = 182 - 1$).

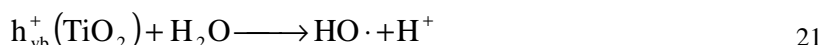
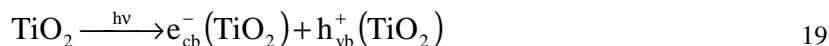


Obr. 19 Schéma používané fólie s fotokatalytickou vrstvou $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

5.3 Použitá barviva

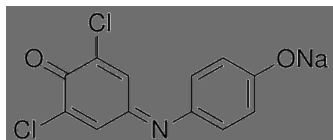
Během testování fotokatalytických vlastností oxidu titaničitého, s oxidem křemičitým jako pojivem, byla použita následující barviva: 2,6-dichlorindofenol, Acid Orange 7, Acid Red 1, Ftalocyanin. Každé z barviv je jinak citlivé na UV-záření. Roztoky barviv byly proměřeny v UVA oblasti a byl sledován pokles jejich absorpčních maxim v čase.

Fotodegradaci barviv (B) na produkty (P) charakterizují následující rovnice: [45]



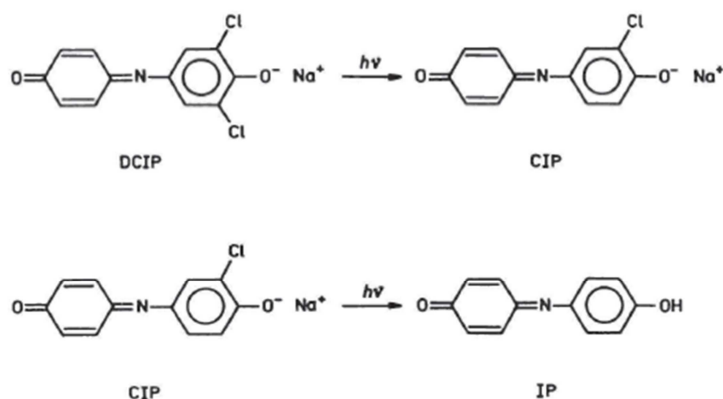
5.3.1 2,6-dichlorindofenol

Patří k nejvíce používaným barvivům k ověření fotoaktivity TiO_2 . Je citlivý na přímou fotolýzu. Nejvíce se používá jeho sodná sůl.



Obr. 20 Strukturní vzorec 2,6-dichlorindofenolu [46]

K jeho častému použití přispívá fakt, že během jeho fotodegradace dochází k výrazným barevným změnám – od modré, přes růžovou až k úplnému odbarvení. To je způsobeno dechlorací a dalším fotokatalytickým štěpením molekuly DCIP. Konečné reakční produkty jsou H_2O , HCl , CO_2 a NO_3^- . [14]

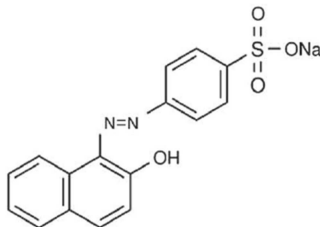


Obr. 21 Dechlorace 2,6-dichlorindofenolu na 2-chlorindofenol a následně na indofenol [47]

5.3.2 Acid Orange 7

Jedná se o aniontové azobarvivo, které se využívá v textilním průmyslu. Jeho značnou nevýhodou je, že se téměř nerozkládá biologickým zpracováváním a vyskytuje se tedy hojně v odpadních vodách. Dále se využívá pro barvení bavlny a hedvábí a v papírenském průmyslu.

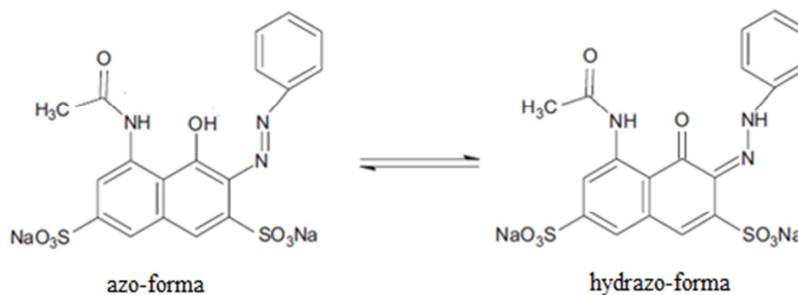
Ve VIS oblasti absorbuje silně ($\lambda_{\max} = 485 \text{ nm}$), ale v oblasti UVA velmi málo. Stabilními meziprodukty fotodegradace jsou kyselina 4-aminobenzensulfonová a 1-amino-2-naftol. [45][48]



Obr. 22 Strukturní vzorec Acid Orange 7 [45]

5.3.3 Acid Red 1

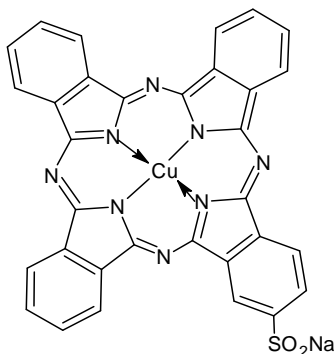
Řadí se do skupiny azobarviv a využívá se v textilním průmyslu. Rovněž se často vyskytuje v odpadních vodách díky tomu, že je těžce odstranitelný. Ve VIS-spektru se objevuje dvojitý pík, což je způsobeno existencí azo a hydrazo formy tohoto barviva. [49]



Obr. 23 Acid Red 1–azo a hydrazo forma barviva [49]

5.3.4 Ftalocyanin

Jedná se o sodnou sůl sulfonovaného ftalocyaninu mědi, která je složena z 12,8 % monosulfonanu, 60,9 % disulfonanu a 26,3 % trisulfonanu. Ftalocyanin je často používán v textilním průmyslu. Díky své stabilitě vůči biologické degradaci a dobré rozpustnosti ve vodě je těžce odstranitelný z odpadních vod. [50]



Obr. 24 Strukturní vzorec sodné soli monosulfonovaného ftalocyaninu mědi

5.4 Zdroje záření

Mezi důležité faktory ovlivňující průběh fotokatalytických reakcí patří zdroje záření. Existují 4 druhy se specifickou škálou vlnových délek: obloukové lampy, fluorescenční lampy, žárovky a lasery. V případě fotokatalýzy se nejvíce používají obloukové a fluorescenční lampy

5.4.1 Obloukové lampy

Emise vzniká díky plynu aktivovanému kolizí s elektronem, který je zrychlený elektrickým výbojem. Aktivovanými plyny jsou rtuťové nebo xenonové páry. Tyto lampy mají cylindrický tvar a délka oblouku je nepřímo úměrná tlaku a přímo úměrná výkonu. Ten nabývá maximální hodnoty 60 000 wattů. [51]

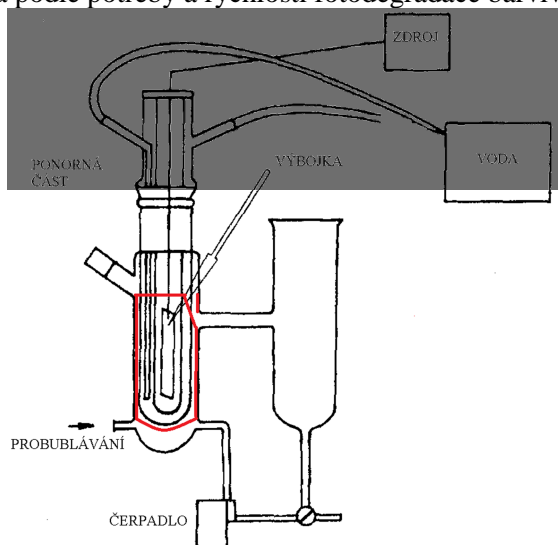
Obloukové lampy se dělí podle tlaku na:

- **Nízkotlaké rtuťové lampy**, kde jsou obsaženy páry rtuti pod tlakem 0,1 Pa při 25°C a které vyzařují při 253,7 a 184,9 nm.
- U **středotlakých rtuťových lamp** je tlak par ve stovkách kPa. Většina vyzařuje v intervalu vlnových délek 310 až 1000 nm, přičemž maxim je dosaženo v případě 313, 366, 436, 576 a 578 nm.
- **Vysokotlaké rtuťové lampy** obsahují rtuťové páry pod tlakem 10 MPa a více. Emitují v oblasti 200 – 1000 nm.
- **Xenonové a rtuťovo-xenonové lampy** produkují záření v oblasti UV, VIS a blízké IČ. Směs Xe a Hg je zde pod vysokým tlakem. Xenonové lampy se využívají k simulaci slunečního záření, přítomnost rtuťových par zde zvyšuje intenzitu záření v UV oblasti.

Středotlaké a vysokotlaké lampy musí být chlazeny cirkulující kapalinou. [51]

5.5 Testování fotokatalytické aktivity $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ vrstev pomocí degradace barviv

Byly připraveny roztoky barviv tak, aby maximum absorbance v absorpčním spektru každého barviva mělo přibližnou hodnotu $A = 0,5$. Poté bylo 300 ml tohoto roztoku nalito do ponorného reaktoru, do kterého byla umístěna fólie s daným počtem nanesených vrstev $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Do reaktoru byla ponořena UVA výbojka (nízkotlaká rtuťová, 125 W) a bylo spuštěno čerpadlo a probublávání pro zajištění cirkulace roztoku. Před spuštěním UVA-záření byl reaktor zakryt hliníkovou folií. Doba ozařování vzorků probíhala podle potřeby a rychlosti fotodegradace barviv.



Obr. 25 Fotochemický ponorný reaktor (červeně je znázorněna fólie s $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) [14]

5.6 Zpracování naměřených dat

Pro zpracování dat byl použit kinetický model 1. řádu, kde je rychlost reakce závislá na koncentraci jednoho reaktantu. Koncentrace barviva v tomto případě klesá exponenciálně.

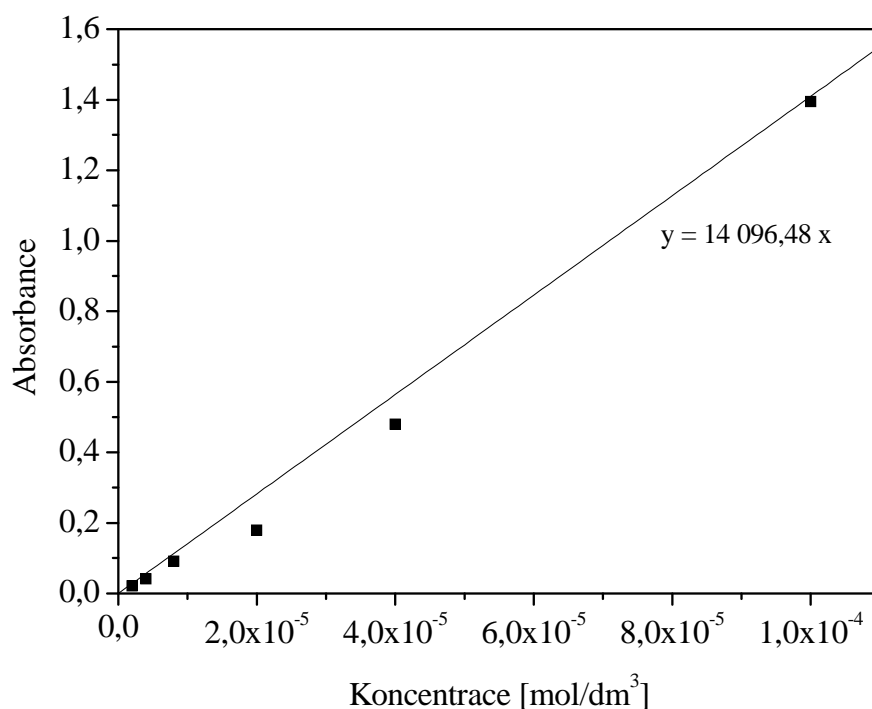
$$c_A = c_{A0} \cdot e^{-kt} \quad 25$$

Pro každý experiment bylo z důvodu časové náročnosti provedeno pouze jedno měření. Byla získána časová závislost absorbance, která byla následně pomocí rovnice kalibrace přepočtena na koncentraci. Ze získaných dat byla sestrojena závislost $\ln \frac{c_0}{c} = kt$, kde směrnice odpovídá rychlostní konstantě. V programu Origin pak byly vykresleny příslušející grafy.

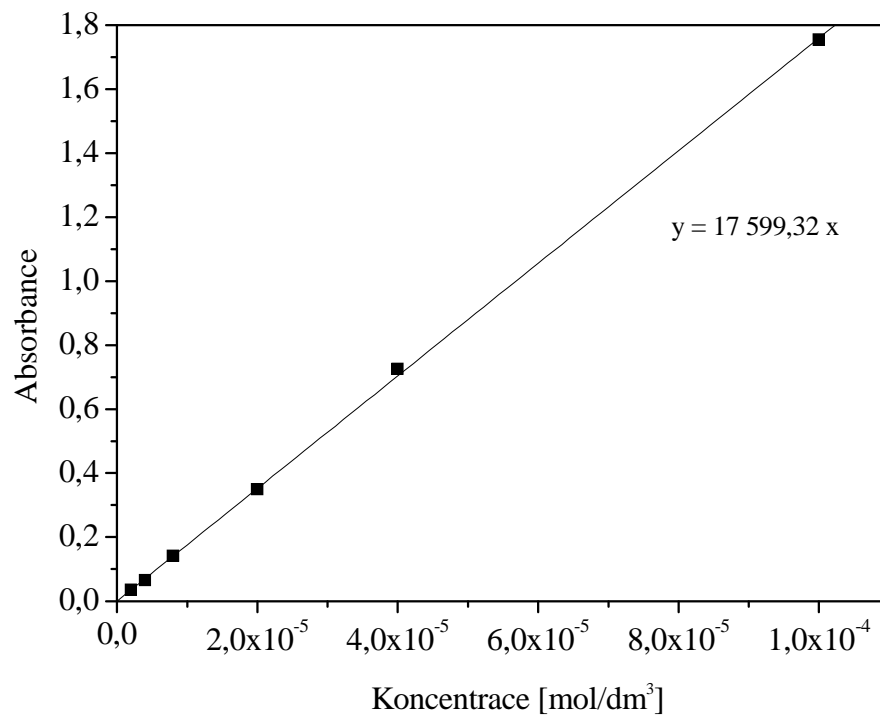
5.6.1 Kalibrační křivky pro jednotlivá barviva

Pro vykreslení kalibračních závislostí byly připraveny roztoky o koncentracích: $2 \cdot 10^{-6}$, $4 \cdot 10^{-6}$, $8 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$ a $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, u kterých byla zjištěna příslušející hodnota absorbance.

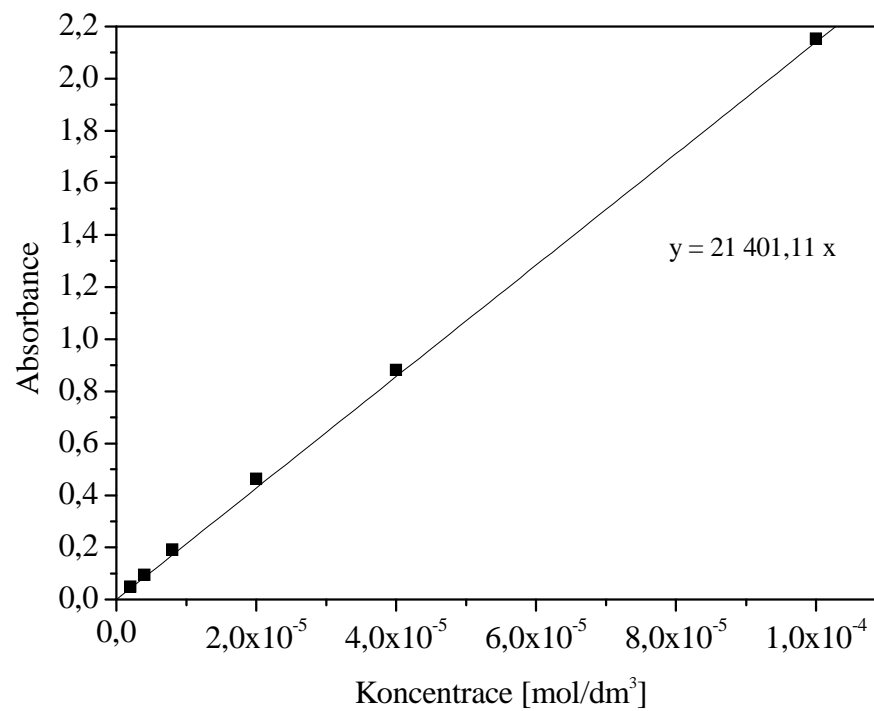
2,6-dichlorindofenol



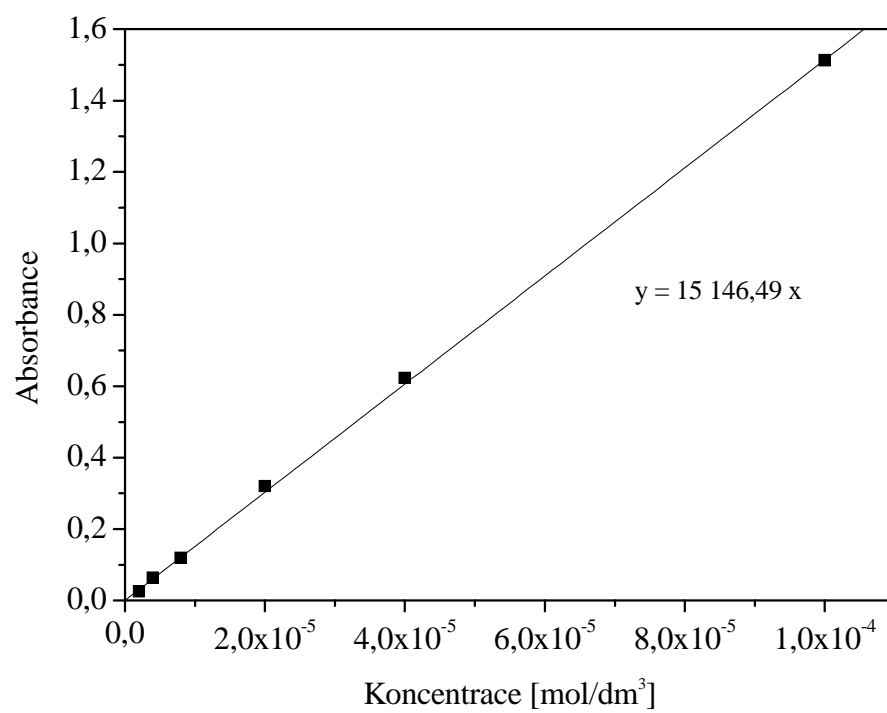
Acid Red 1



Acid Orange 7



Ptalocyanin



6 VÝSLEDKY A DISKUSE

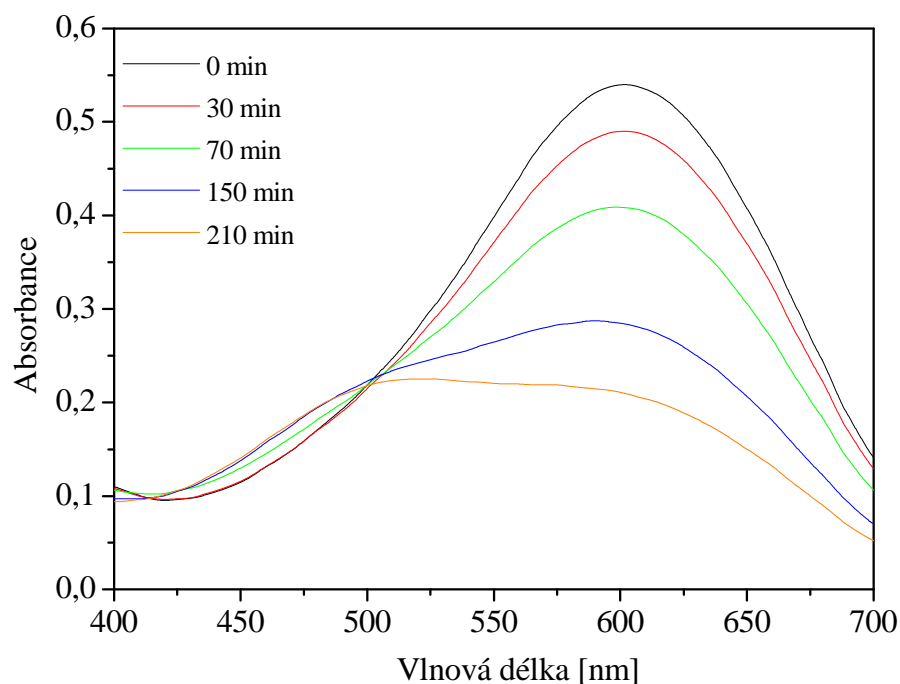
Fotokatalytická degradace barviv byla testována ve fotochemickém ponorném reaktoru. Pro všechna barviva byly stanoveny stejné podmínky: objem roztoku barviva v reaktoru byl 300 ml, byla použita fólie o fotokatalytické ploše 181 cm² a jako zdroj UVA-záření byla použita nízkotlaká rtuťová výbojka o výkonu 125 W. Vzorky byly proměřovány různě dlouhou dobu podle potřeby v rozmezí vlnových délek 400–700 nm.

6.1 2,6-dichlorindofenol (DCIP)

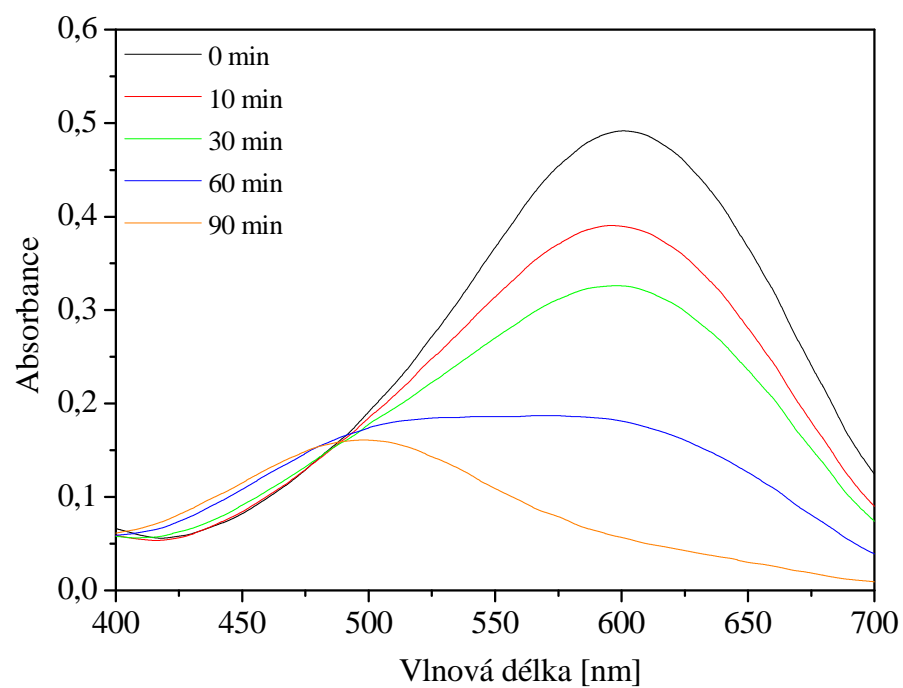
U modrého roztoku 2,6-dichlorindofenolu bylo nejvyšší hodnoty rychlostní konstanty dosaženo u fólie se 3 vrstvami TiO₂-SiO₂. Rychlostní konstanta fotodegradace 2,6-dichlorindofenolu pro fólii bez nanesené fotokatalytické vrstvy – v případě přímé fotolýzy – byla vyšší než rychlostní konstanty některých folií s nanesenými vrstvami v případě jiných testovacích barviv.

6.1.1 Ukázky naměřených spekter pro 0–4 vrstvy TiO₂-SiO₂

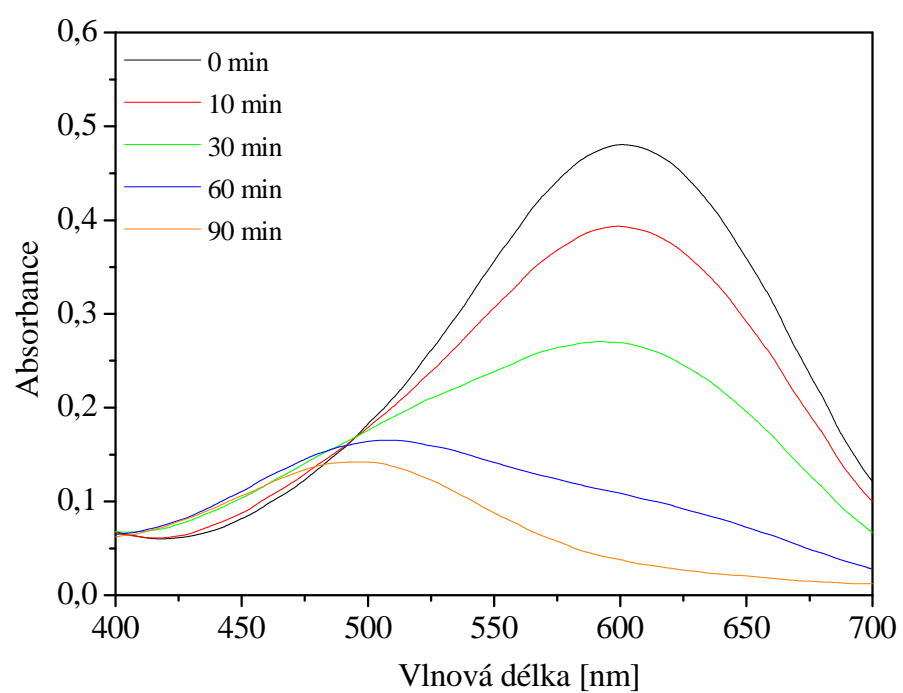
Byla vybrána spektra charakterizující závislost absorbance na vlnové délce v časech 0, 30, 70, 150 a 210 minut pro případ 0 vrstev a 0, 10, 30, 60 a 90 minut pro ostatní vrstvy.



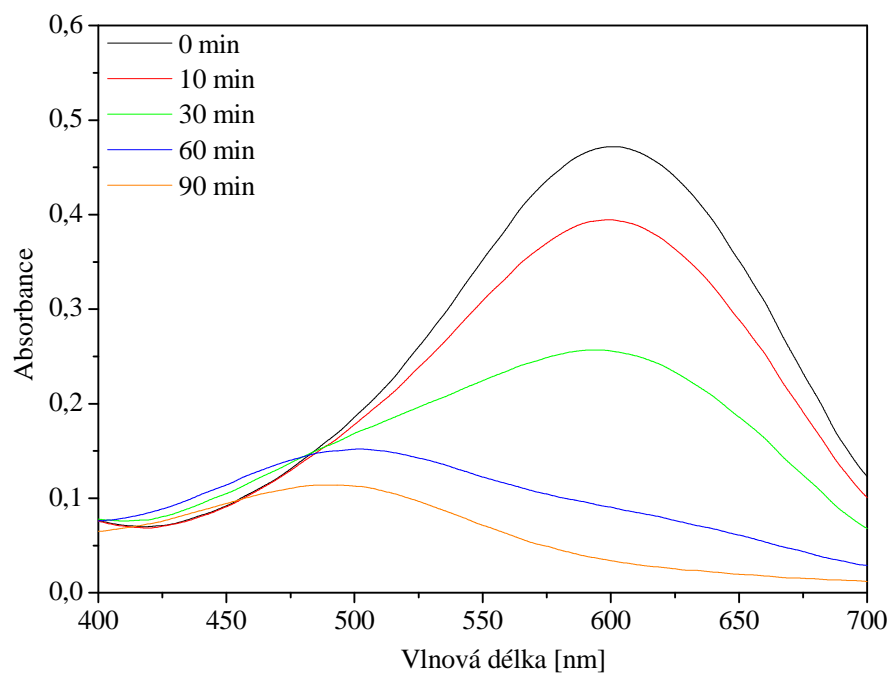
Obr. 26 Absorpční spektra 2,6-dichlorindofenolu při různých dobách expozice pro 0 vrstev TiO₂-SiO₂



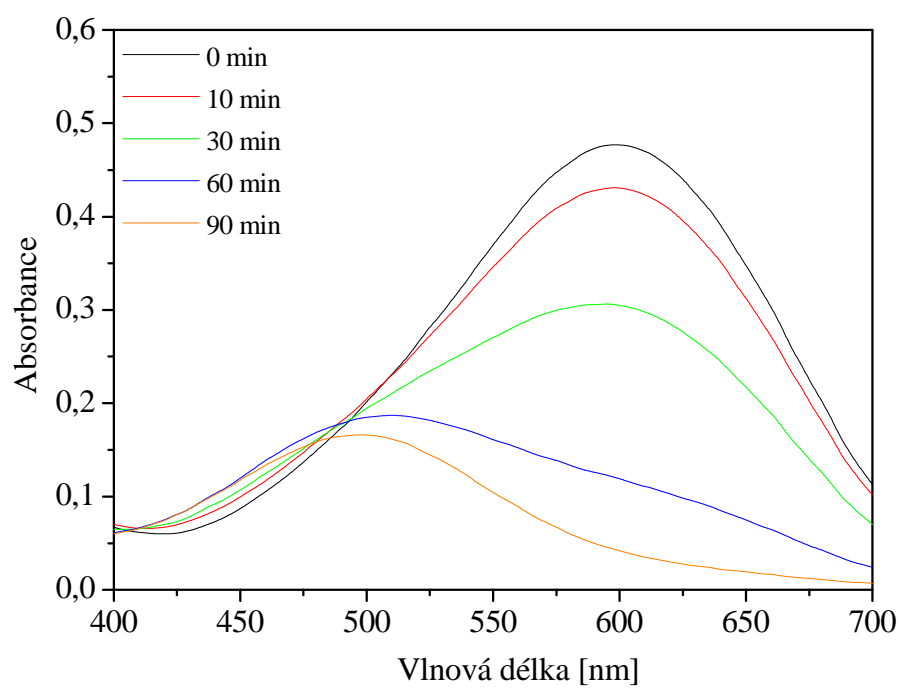
Obr. 27 Absorpční spektra 2,6-dichlorindofenolu při různých dobách expozice pro 1 vrstvu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



Obr. 28 Absorpční spektra 2,6-dichlorindofenolu při různých dobách expozice pro 2 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



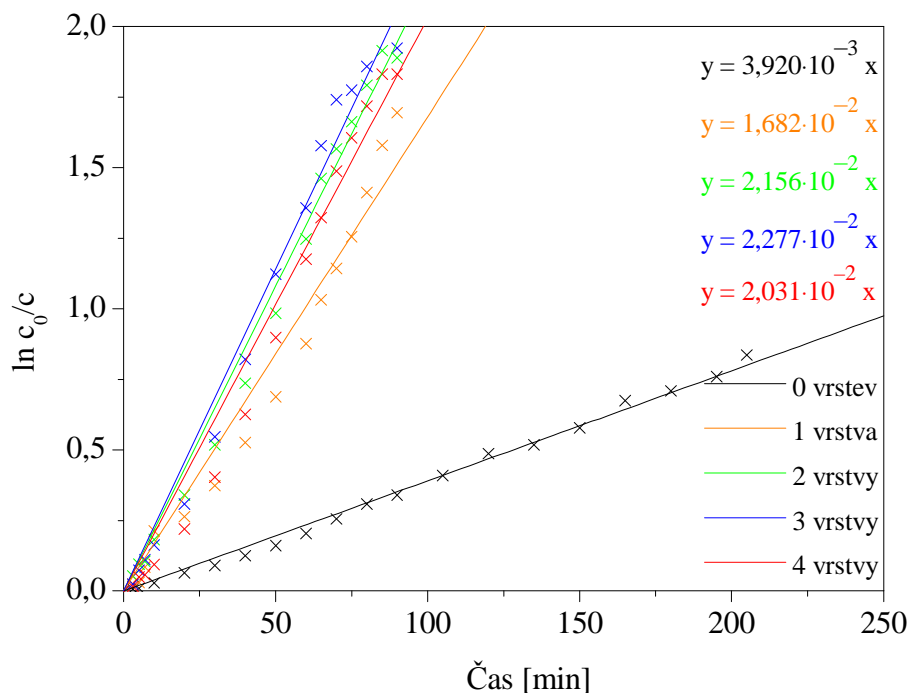
Obr. 29 Absorpční spektra 2,6-dichlorindofenolu při různých dobách expozice pro 3 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



Obr. 30 Absorpční spektra 2,6-dichlorindofenolu při různých dobách expozice pro 4 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Tabulka 1 Rychlostní konstanty DCIP a jim příslušející standardní chyby koeficientů

Počet vrstev TiO ₂ -SiO ₂	Rychlostní konstanta [s ⁻¹]	Standardní chyba koeficientu [s ⁻¹]
0	$3,920 \cdot 10^{-3}$	$4,095 \cdot 10^{-5}$
1	$1,682 \cdot 10^{-2}$	$4,774 \cdot 10^{-4}$
2	$2,156 \cdot 10^{-2}$	$3,383 \cdot 10^{-4}$
3	$2,277 \cdot 10^{-2}$	$4,561 \cdot 10^{-4}$
4	$2,031 \cdot 10^{-2}$	$5,164 \cdot 10^{-4}$



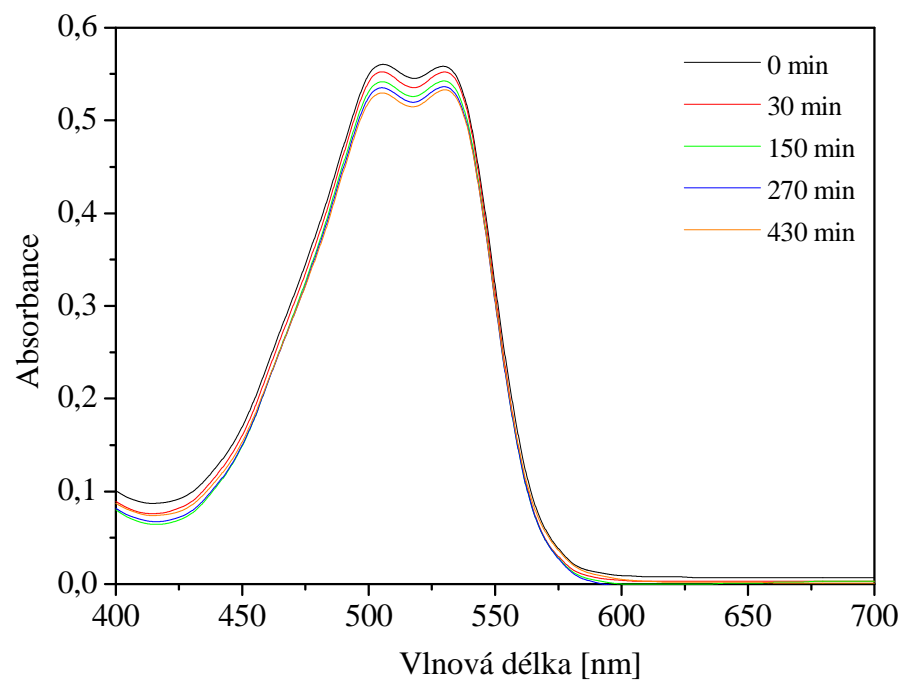
Obr. 31 Znáznornění kinetiky 1. řádu pro DCIP

6.2 Acid Red 1 (AR1)

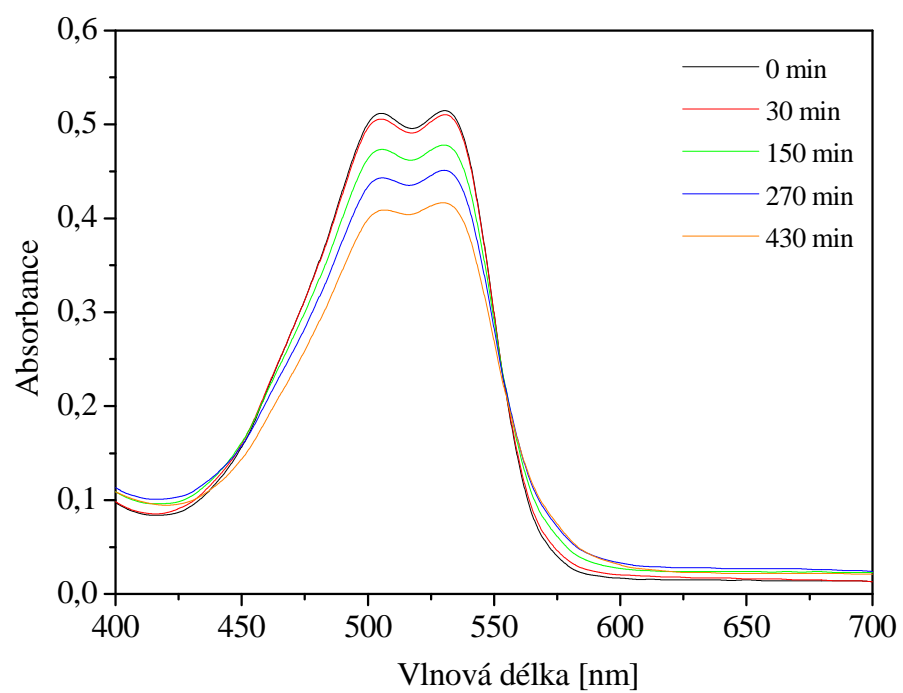
V případě červeného barviva Acid Red 1 byla zaznamenána poměrně pomalá fotodegradace. Po aplikaci UVA-záření bylo největší fotokatalytické degradace dosaženo v případě 3 vrstev TiO₂-SiO₂. U fólie se 4 nanesenými vrstvami byla degradační rychlost v prvních 30 min vyšší, po čase došlo k jejímu poklesu.

6.2.1 Ukázky naměřených spekter pro 0–4 vrstvy TiO₂-SiO₂

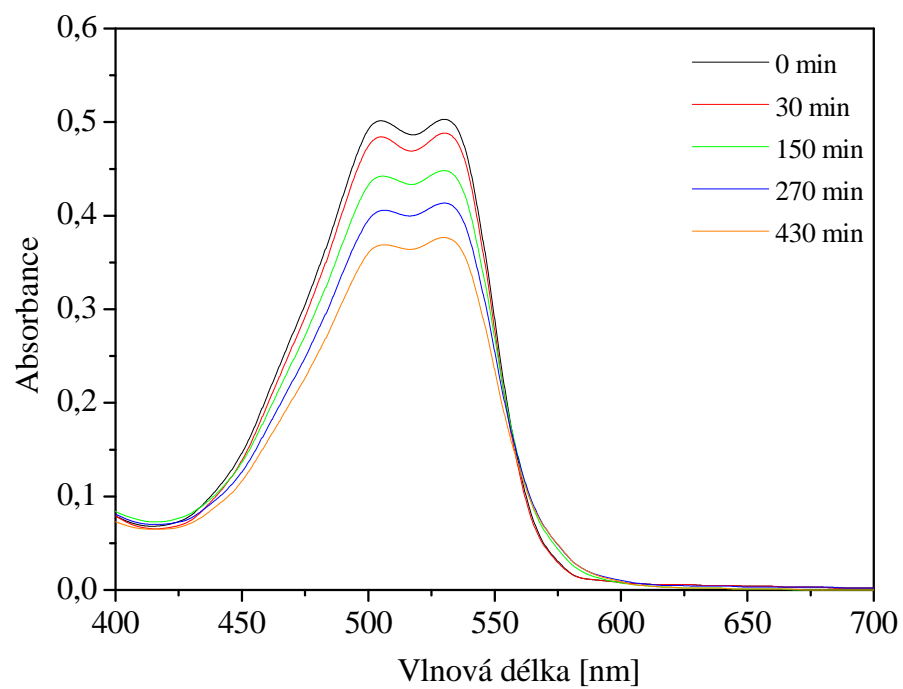
Vybraná absorpční spektra odpovídají časům 0, 30, 150, 270 a 430 minut pro případ 0, 1, 2 a 4 vrstev a 0, 30, 150, 210 a 250 minut pro 3 vrstvy.



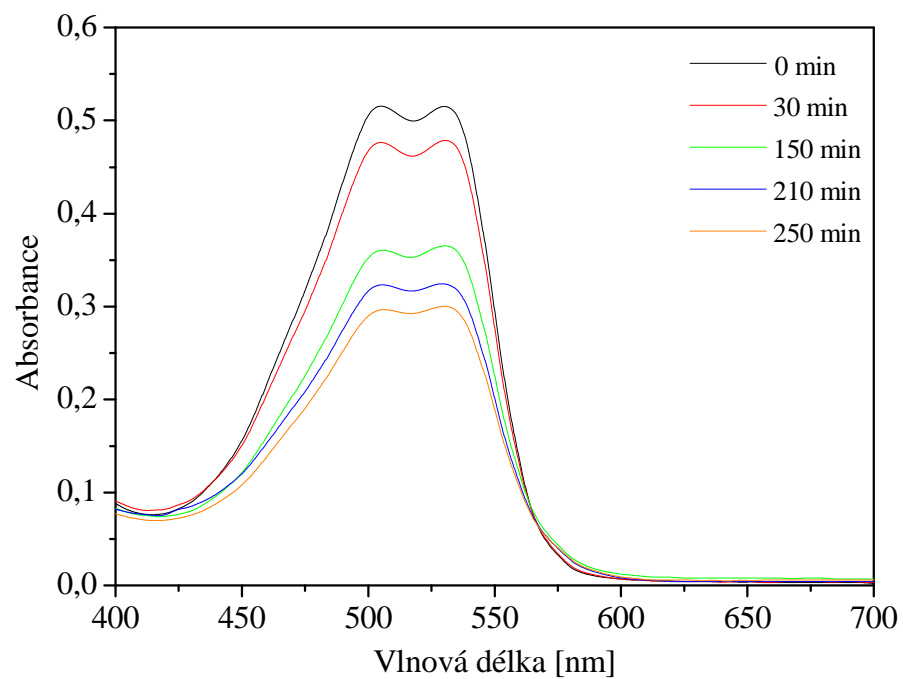
Obr. 32 Absorpční spektra Acid Red 1 při různých dobách expozice pro 0 vrstev $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



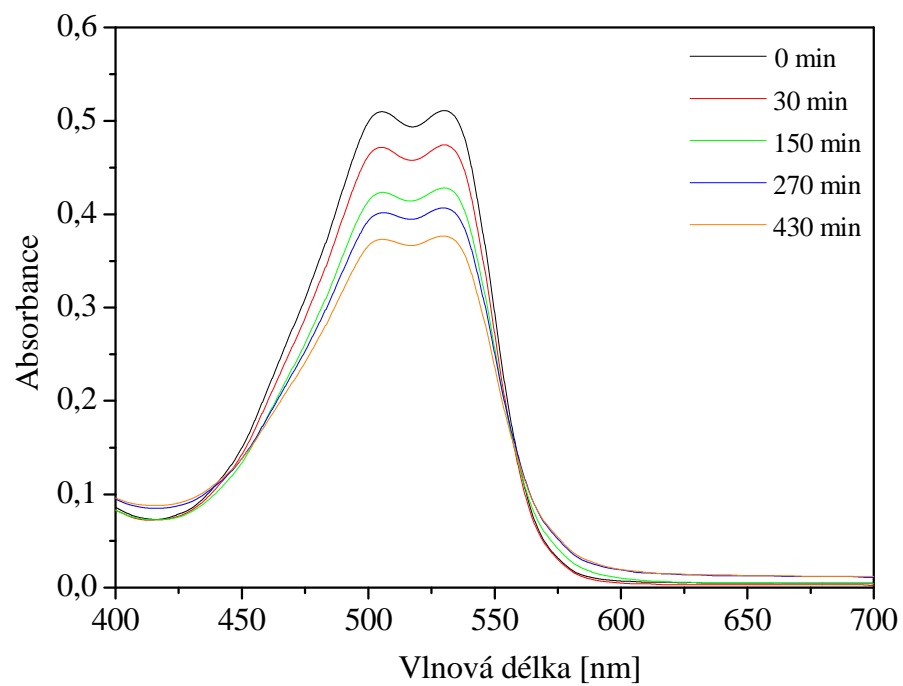
Obr. 33 Absorpční spektra Acid Red 1 při různých dobách expozice pro 1 vrstvu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



Obr. 34 Absorpční spektra Acid Red 1 při různých dobách expozice pro 2 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



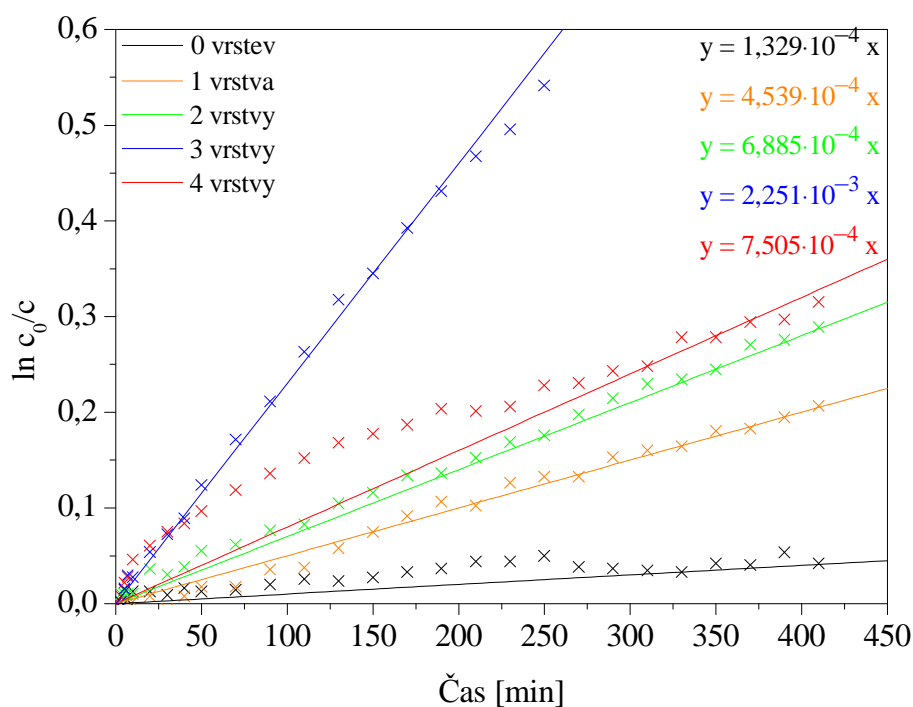
Obr. 35 Absorpční spektra Acid Red 1 při různých dobách expozice pro 3 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



Obr. 36 Absorpční spektra Acid Red 1 při různých dobách expozice pro 4 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Tabulka 2 Rychlostní konstanty AR1 a jim příslušející standardní chyby koeficientů

Počet vrstev $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	Rychlostní konstanta [s^{-1}]	Standardní chyba koeficientu [s^{-1}]
0	$1,329 \cdot 10^{-4}$	$8,013 \cdot 10^{-6}$
1	$4,539 \cdot 10^{-4}$	$8,345 \cdot 10^{-6}$
2	$6,885 \cdot 10^{-4}$	$7,851 \cdot 10^{-6}$
3	$2,251 \cdot 10^{-3}$	$2,286 \cdot 10^{-5}$
4	$7,505 \cdot 10^{-4}$	$2,209 \cdot 10^{-5}$



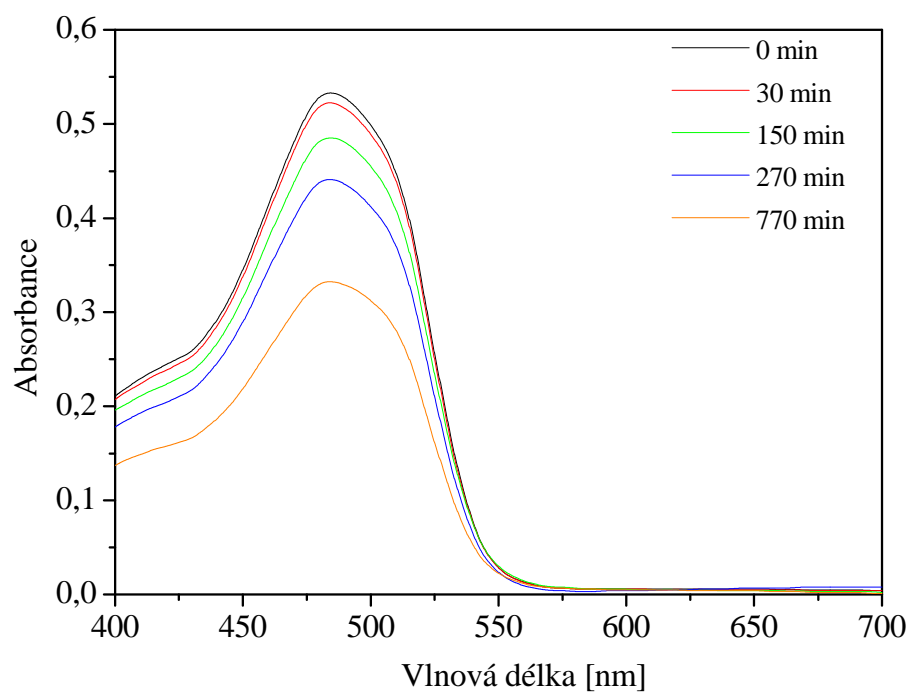
Obr. 37 Znáznornění kinetiky 1. řádu pro AR1

6.3 Acid Orange 7 (AO7)

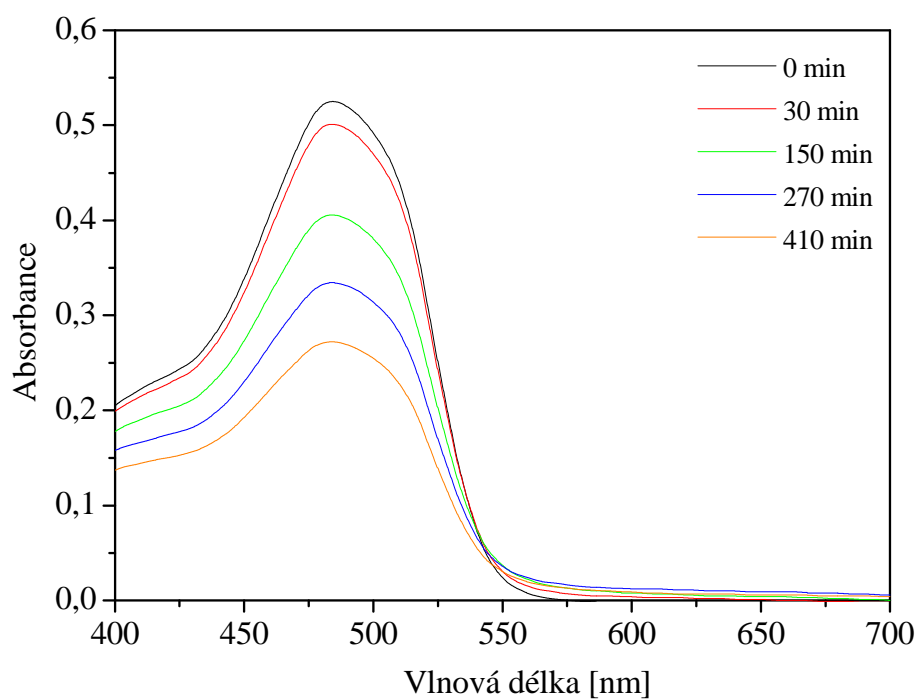
Sytě oranžové barvivo při ozáření v oblasti UVA podléhalo rychlejší fotodegradaci než předchozí barvivo Acid Red 1. Nejrychlejší degradace bylo dosaženo u fólie se 4 vrstvami $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ a byla zde zaznamenána největší rychlost v cca prvních 50 min.

6.3.1 Ukázky naměřených spekter pro 0–4 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

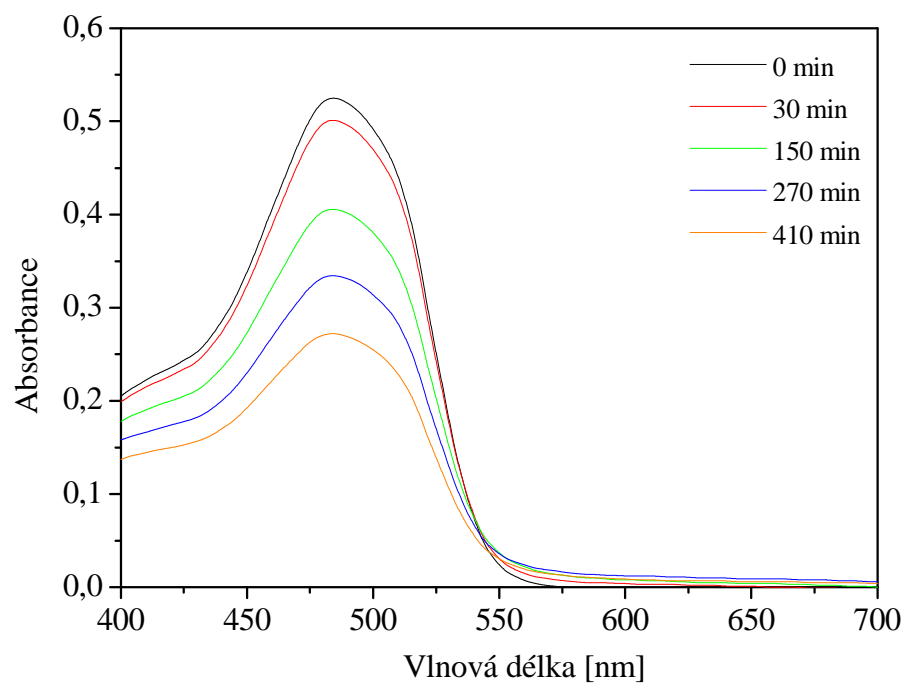
Vybraná absorpční spektra odpovídají časům 0, 30, 150, 270 a 770 minut pro případ 0 vrstev, u 1 a 2 vrstev byly zvoleny časy 0, 30, 150, 270 a 410 minut a u 3 a 4 vrstev pak 0, 30, 150, 270 a 330 minut.



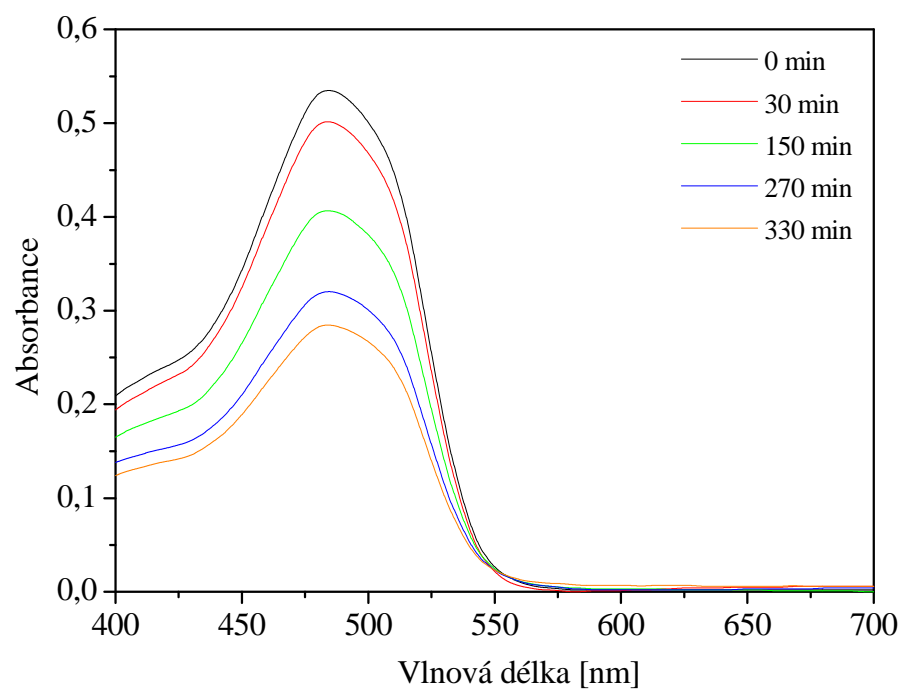
Obr. 38 Absorpční spektra Acid Orange 7 při různých dobách expozice pro 0 vrstev $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



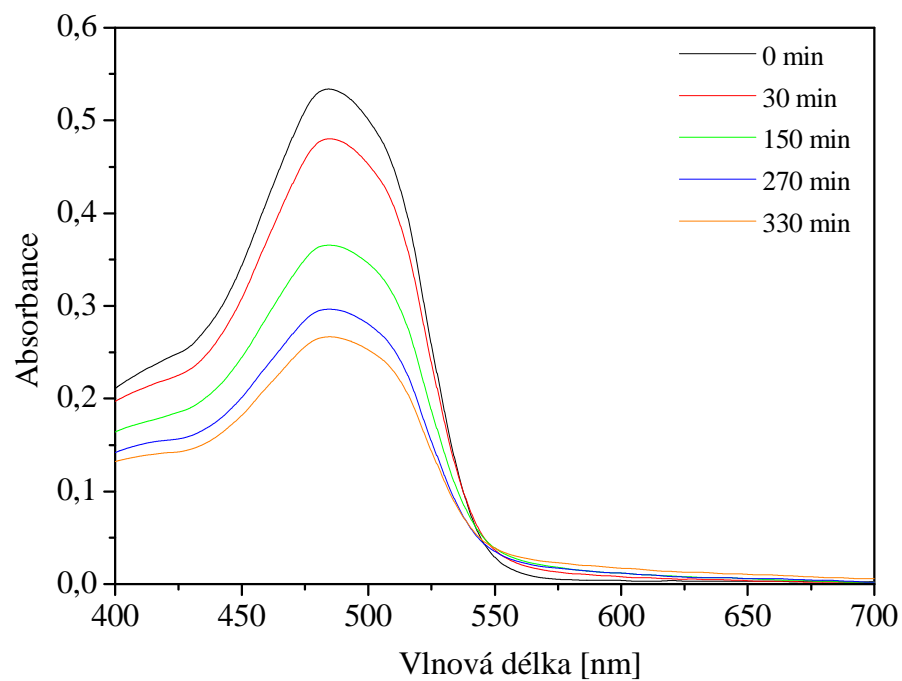
Obr. 39 Absorpční spektra Acid Orange 7 při různých dobách expozice pro 1 vrstvu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



Obr. 40 Absorpční spektra Acid Orange 7 při různých dobách expozice pro 2 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



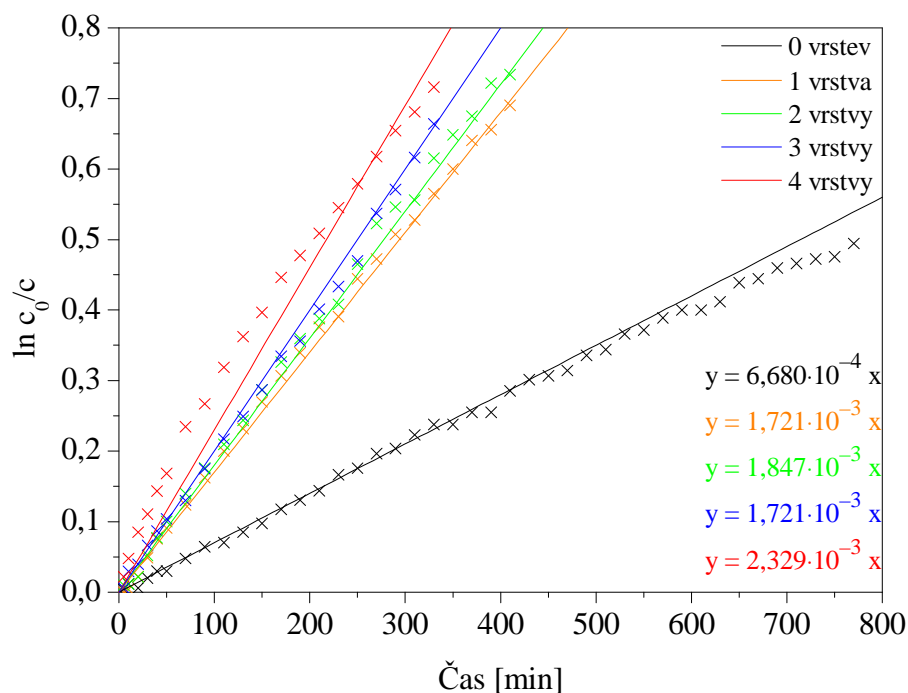
Obr. 41 Absorpční spektra Acid Orange 7 při různých dobách expozice pro 3 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



Obr. 42 Absorpční spektra Acid Orange 7 při různých dobách expozice pro 4 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Tabulka 3 Rychlostní konstanty A07 a jim příslušející standardní chyby koeficientů

Počet vrstev $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	Rychlostní konstanta [s^{-1}]	Standardní chyba koeficientu [s^{-1}]
0	$6,680 \cdot 10^{-4}$	$3,321 \cdot 10^{-6}$
1	$1,721 \cdot 10^{-3}$	$8,245 \cdot 10^{-6}$
2	$1,847 \cdot 10^{-3}$	$9,804 \cdot 10^{-6}$
3	$1,721 \cdot 10^{-3}$	$1,235 \cdot 10^{-5}$
4	$2,329 \cdot 10^{-3}$	$4,970 \cdot 10^{-5}$



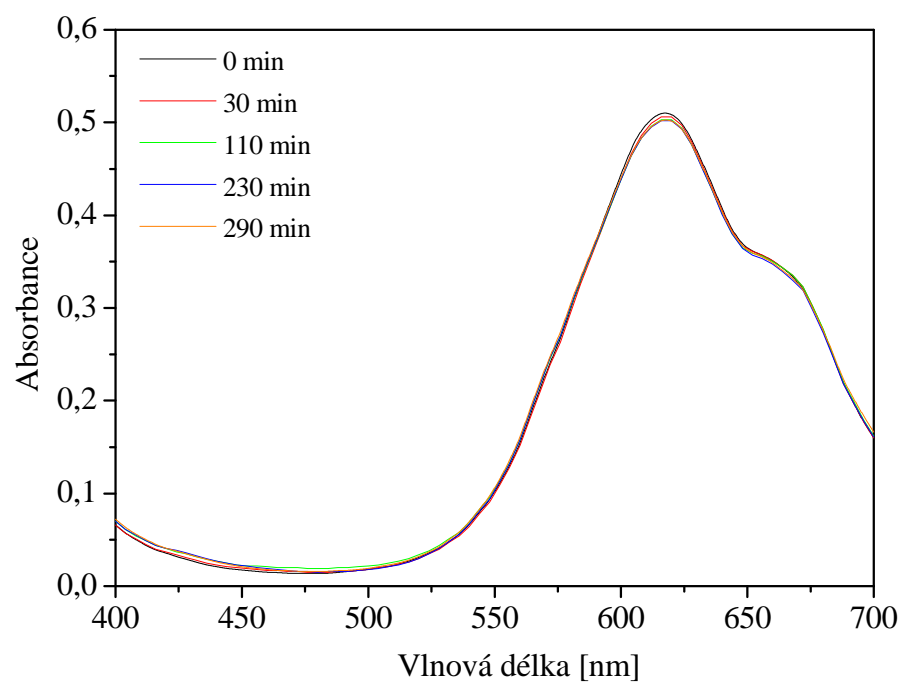
Obr. 43 Znáznornění kinetiky 1. řádu pro A07

6.4 Ftalocyanin (FtCn)

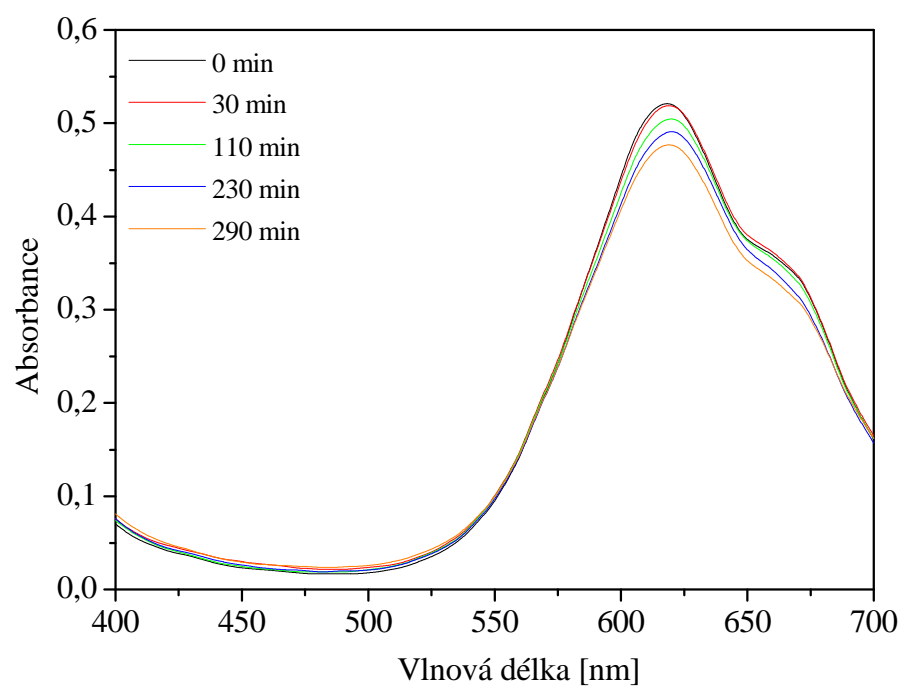
Ze všech barviv byl modrý ftalocyanin nejstálejší proti působení UVA-záření v přítomnosti fotokatalyzátoru. Nejvyšší rychlostní konstanta byla zjištěna u fólie se 4 vrstvami $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, přičemž nejvyšší nárůst byl opět zaznamenán v prvních 40 min, poté už byl nárůst koncentrace produktu pomalejší.

6.4.1 Ukázky naměřených spekter pro 0–4 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

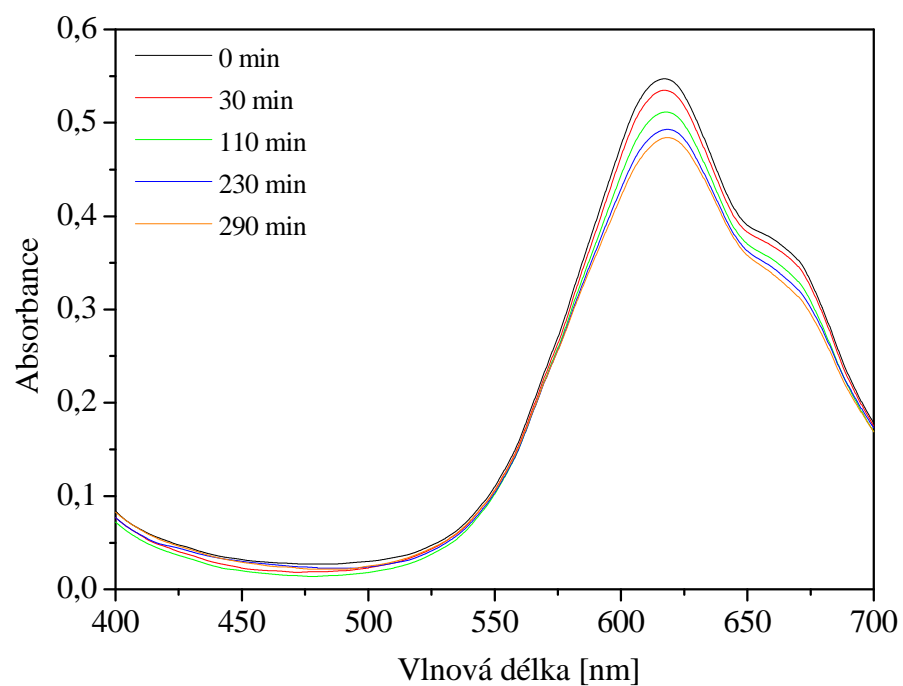
Vybraná absorpční spektra odpovídají časům 0, 30, 110, 230 a 290 minut pro všechny případy vrstev.



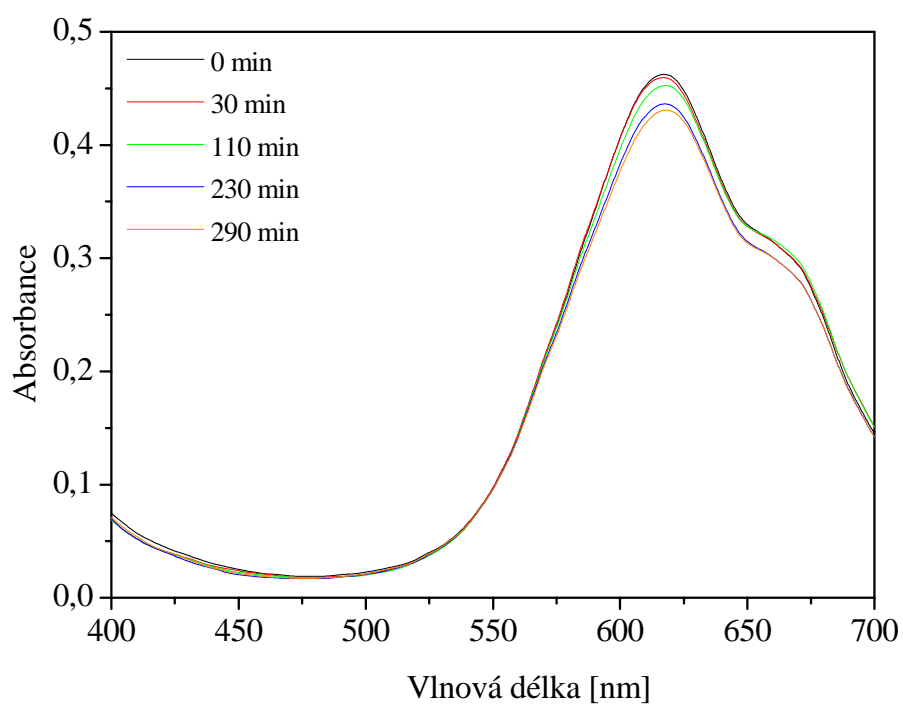
Obr. 44 Absorpční spektra Ftalocyaninu při různých dobách expozice pro 0 vrstev $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



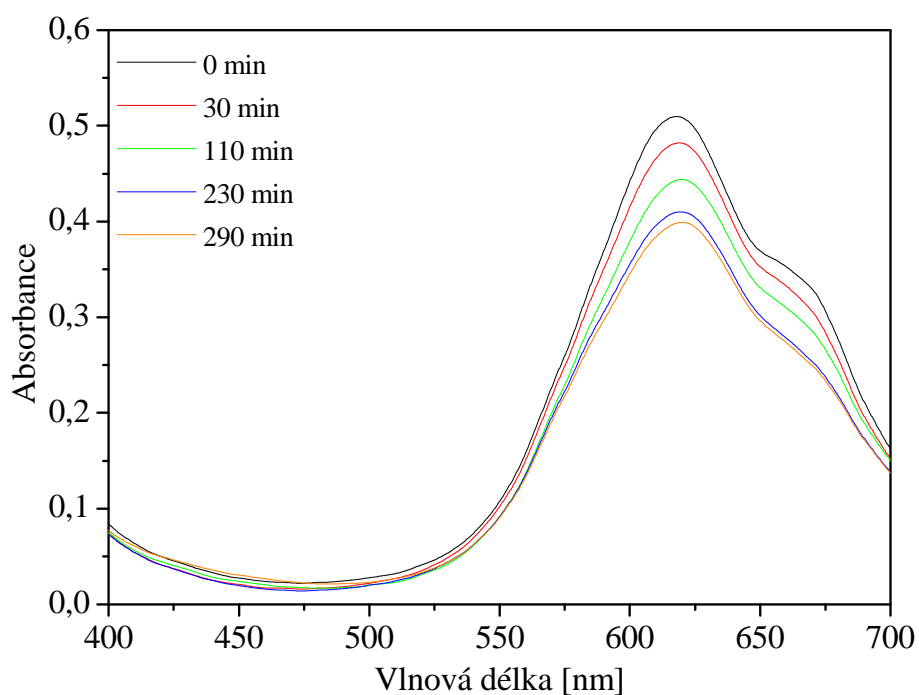
Obr. 45 Absorpční spektra Ftalocyaninu při různých dobách expozice pro 1 vrstvu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



Obr. 46 Absorpční spektra Ftalocyaninu při různých dobách expozice pro 2 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



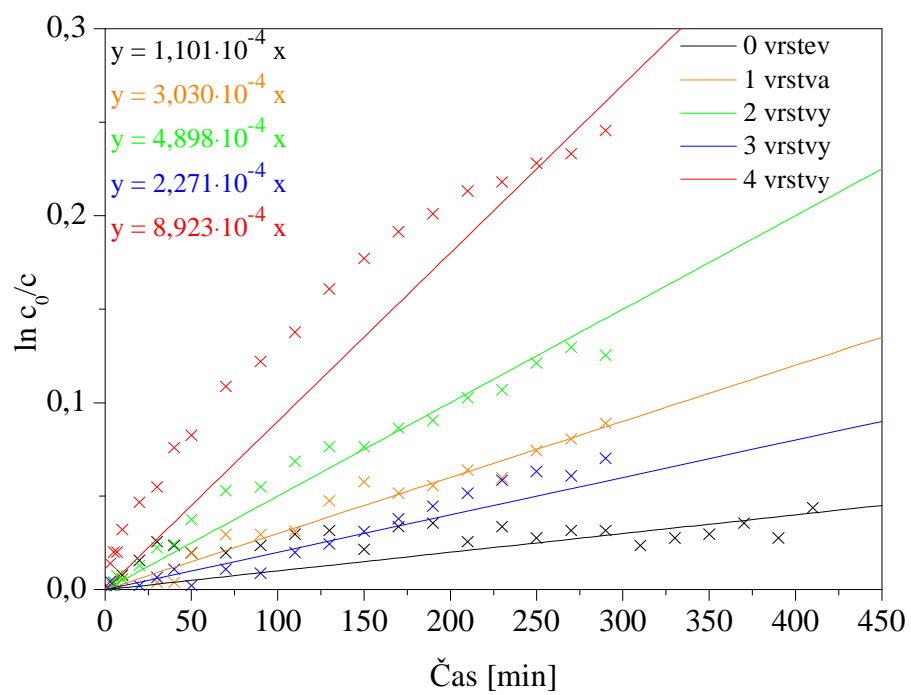
Obr. 47 Absorpční spektra Ftalocyaninu při různých dobách expozice pro 3 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



Obr. 48 Absorpční spektra Ftalocyaninu při různých dobách expozice pro 4 vrstvy $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Tabulka 4 Rychlostní konstanty FtCn a jim příslušející standardní chyby koeficientů

Počet vrstev $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	Rychlostní konstanta [s^{-1}]	Standardní chyba koeficientu [s^{-1}]
0	$1,101 \cdot 10^{-4}$	$1,016 \cdot 10^{-5}$
1	$3,030 \cdot 10^{-4}$	$8,469 \cdot 10^{-6}$
2	$4,898 \cdot 10^{-4}$	$1,276 \cdot 10^{-5}$
3	$2,271 \cdot 10^{-4}$	$8,749 \cdot 10^{-6}$
4	$8,923 \cdot 10^{-4}$	$3,757 \cdot 10^{-5}$



Obr. 49 Znáznornění kinetiky 1. řádu pro FtCn

7 ZÁVĚR

Z experimentální části této práce vyplývají následující skutečnosti:

Každé z testovaných barviv bylo jinak odolné vůči fotokatalytickému působení.

S rostoucím počtem vrstev $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ roste tloušťka, a tím i účinnost adsorpce, tj. množství vygenerovaných elektronů a děr. Na druhou stranu nemá smysl zvyšovat tloušťku katalyzátoru příliš, protože by neúměrně narůstala pravděpodobnost rekombinace fotogenerovaných elektronů a děr. Předpokládáme-li hladkou a kompaktní vrstvu, zůstává počet aktivních míst na povrchu s rostoucím počtem vrstev neměnný.

U 2,6-dichlorindofenolu došlo k rychlé degradaci roztoku barviva, což bylo způsobeno jeho dobrou sorbcí, ke které v případě jeho oxidačních produktů nedochází. Jako fotokatalyticky nejaktivnější se jeví fólie se 3 vrstvami $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, u které byla zjištěna rychlostní konstanta $2,277 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Poměrně vysoká rychlostní konstanta přímé fotolýzy v oblasti UVA (s rychlostní konstantou $3,920 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) byla prokázána při testování fólie s nulovým počtem vrstev, což nasvědčuje tomu, že 2,6-dichlorindofenol je citlivý vůči přímé fotolýze způsobené zářením z této části spektra.

U dalších testovaných barviv – Acid Red 1, Acid Orange 7 a Ftalocyanin probíhala fotodegradace pomaleji. U Acid Red 1 byla opět pozorována nejrychlejší fotodegradace v případě fólie s 3 fotokatalytickými vrstvami, přičemž z grafu je možné vyčíst, že v cca prvních 50 minutách byly rychlosti změn koncentrací velmi podobné.

U posledních dvou barviv se největší „degradační“ rychlost projevila u fólií se 4 vrstvami $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. U Acid Orange opět došlo k poklesu původní rychlosti přeměny barviva přibližně po 50 min od spuštění reakce.

Nejvíce odolné barvivo z mnou testovaných byl Ftalocyanin. Jsou zde patrné mnohem menší rozdíly mezi rychlostními konstantami v případě fólií s fotokatalytickými vrstvami a fólií bez nanesené vrstvy.

Fólie se 4 fotokatalytickými vrstvami měla v případě barviv AR1, AO7 a FtCn podobnou tendenci – po poměrně krátké době došlo k poklesu rychlosti degradace příslušného barviva. Je zde pozorovatelný vliv konkurence oxidačních produktů, které vlastní adsorpcí zabraňují adsorbování primárního produktu daného barviva na povrch a tedy také jeho fotokatalytické přeměně. Výsledkem je pak pozorované zpomalení reakce.

Podrobnější analýza je obtížná, protože data pocházejí pouze z jednoho měření (kvůli časové náročnosti) a nejsou tedy přesná. Proto bude další měření prováděno s automatickým záznamem.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] FUJISHIMA, AKIRA a KENICHI HONDA. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* [online]. 1972, roč. 238, č. 5358, s. 37–38 [cit. 2013-03-27]. ISSN 0028-0836. DOI: 10.1038/238037a0. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/238037a0>
- [2] FUJISHIMA, A., K. HASHIMOTO a T. WATANABE. *TiO₂ photocatalysis: Fundamentals and applications*. 1. vyd. Tokyo: BCK, 1999. ISBN 4-939051-03-X.
- [3] GREENWOOD, N a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, s.794–1635. ISBN 80-854-2738-9.
- [4] OPPENLÄNDER, Thomas. *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction, Mechanisms, Reactor Concepts*. 1. vyd. Germany: WILEY-VCH, 2003. ISBN 3-527-30563-7.
- [5] Anatase: *Amethyst Galleries': Mineral Gallery* [online]. 2012 [cit. 2013-02-06]. Dostupné z: <http://www.galleries.com/Anatase>
- [6] Brookite. *Amethyst Galleries': Mineral Gallery* [online]. 2012 [cit. 2013-02-06]. Dostupné z: <http://www.galleries.com/Brookite>
- [7] Rutile. *Amethyst Galleries': Mineral Gallery* [online]. 2012 [cit. 2013-02-06]. Dostupné z: <http://www.galleries.com/Rutile>
- [8] TiO₂ Structures. *University of Colorado: Mineral Structure Data* [online]. 2011 [cit. 2013-02-06]. Dostupné z: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>
- [9] OHNO, Teruhisa, Koji SARUKAWA, Kojiro TOKIEDA a Michio MATSUMURA. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis* [online]. 2001, roč. 1, č. 203, s. 82–86 [cit. 2013-02-15]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.2001.3316>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951701933160#>
- [10] GAŽO, Ján. *Všeobecná a anorganická chémia*. 2. vyd. Bratislava: ALFA, 1978.
- [11] Semiconductor Doping. *Power Guru* [online]. 2012 [cit. 2013-04-20]. Dostupné z: <http://www.powerguru.org/semiconductor-doping/>
- [12] Vliv druhu adsorbentů na rychlost fotokatalytické degradace sorbovaných polutantů. 53. *zjazd chemických spoločností*. Banská Bystrica: FPV Univerzita M. Bela v B. Bystrici, 2001, s. 336–367. ISBN 80-89029-23-X.
- [13] Preparation of SiO₂ powder through leaching of serpentine. *Metalurgija* [online]. 2004, roč. 43, č. 4, s. 299–304 [cit. 2013-04-16]. ISSN 0543-5846. Dostupné z: http://public.carnet.hr/metalurg/Metalurgija/2004_vol_43/No_4/MET_43_4_299_304_Pietrikova.pdf
- [14] PEKAŘ, Miloslav, Martina KLUČÁKOVÁ, Michal VESELÝ a Michal ČEPPAN. *Fyzikální chemie a fotochemie*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2003. ISBN 80-214-2470-2
- [15] Photocatalyst. *The Green Innovations Group* [online]. 2004 [cit. 2013-02-16]. Dostupné z: <http://www.greeninnovationsgroup.com/titania/mechanism.htm>

- [16] Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis.: I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix. *ACS Publications* [online]. 1988, roč. 20, č. 92, s. 5726–5731 [cit. 2013-02-19]. DOI: 10.1021/j100331a036. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100331a036>
- [17] HERRMANN, Jean-Marie. Titania-based true heterogeneous photocatalysis. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2012, roč. 19, č. 9, s. 3655–3665 [cit. 2013-03-12]. ISSN 0944-1344. DOI: 10.1007/s11356-011-0697-8. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s11356-011-0697-8>
- [18] T., Hirakawa, K., Yawata, Y., Nosaka, Photocatalytic Reactivity for $O_2^{\bullet -}$ and OH^{\bullet} Radical Formation in Anatase and Rutile TiO_2 Suspension as the effect of H_2O_2 addition, *Applied Catalysis A: General* (2007), doi:10.1016/j.apcata.2007.03.015
- [19] SHIBATA, H, H SAKAI, P RANGSUNVIGIT, T HIRANO a M ABE. Preparation and photocatalytic activity of titania particulate film with silica as binder. *Springer US* [online]. 2003, roč. 86, č. 2, s. 125–130 [cit. 2013-02-19]. ISSN 1476-4865. DOI: 10.1007/BF02699623. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF02699623?LI=true#>
- [20] ŠTANGAR, U Lavrenčič, M KETE, A ŠULIGOJ a M TASBIHI. Solution-derived photocatalytic films for environmental cleaning applications. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2012-02-15, roč. 30, č. 1, s. 012001- [cit. 2013-03-20]. ISSN 1757-899x. DOI: 10.1088/1757-899X/30/1/012001. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1757-899X/30/i=1/a=012001?key=crossref.f97271ca7e3b9946576ec68053adc5c2>
- [21] BENNANI, Julien, Ralf DILLERT, Thorsten M. GESING a Detlef BAHNEMANN. Physical properties, stability, and photocatalytic activity of transparent TiO_2/SiO_2 films. *Separation and Purification Technology* [online]. 2009, roč. 67, č. 2, s. 173–179 [cit. 2013-03-16]. ISSN 13835866. DOI: 10.1016/j.seppur.2009.03.019. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586609000902>
- [22] RYU, Dong Hwan, Seong Chul KIM, Sang Man KOO a Dong Pyo KIM. Deposition of titania nanoparticles on spherical silica. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 2003, roč. 26, 1/3, s. 489–493 [cit. 2013-03-15]. ISSN 09280707. DOI: 10.1023/A:1020791130557. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1020791130557>
- [23] TANABE, Kozo, et al. A new hypothesis regarding the surface acidity of binary metal oxides. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1974, 47.5: 1064–1066.
- [24] KIM, Hyun-Jong, Yong-Gun SHUL a Haksoo HAN. Photocatalytic Properties of Silica-supported TiO_2 . *Springer Link* [online]. 2005, roč. 35, –4, s. 287–293 [cit. 2013-02-24]. ISSN 1572-9028. DOI: 10.1007/s11244-005-3836-y. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11244-005-3836-y?LI=true#>
- [25] BAO, Nan, Zhentao WEI, Zhihui MA, Feng LIU a Guangbin YIN. Si-doped mesoporous TiO_2 continuous fibers: Preparation by centrifugal spinning and photocatalytic properties. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2010, roč. 174, 1–3, s. 129–136 [cit. 2013-03-12]. ISSN 03043894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.026. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409014721>

- [26] SubTech: Substances & Technologies. KOPELIOVICH, Dmitri. *Sol-Gel process* [online]. 2012 [cit. 2013-02-25]. Dostupné z: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=sol-gel_process
- [27] SZEIFERT, Johann M., Dina FATTAKHOVA-ROHLFING, Dimitra GEORGIADOU, Vit KALOUSEK, Jiri RATHOUSKÝ, Daibin KUANG, Sophie WENGER, Shaik M. ZAKEERUDDIN, Michael GRATZEL a Thomas BEIN. "Brick and Mortar" Strategy for the Formation of Highly Crystalline Mesoporous Titania Films from Nanocrystalline Building Blocks. *Chemistry of Materials* [online]. 2008, roč. 21, č. 7, s. 1260–1265 [cit. 2013-04-18]. ISSN 0897-4756. DOI: 10.1021/cm8029246. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm8029246>
- [28] ŠTANGAR LAVRENČIČ, Urška a Urh ČERNIGOJ. *Preparation of TiO₂/SiO₂ sols and use thereof for deposition of self-cleaning antifogging coatings* [patent]. Slovinsko. Užitený vzor, PCT/SI2009/000052. Uděleno 15.10.2009. Zapsáno 14.5.2010.
- [29] PORTELA, Raquel, Benigno SÁNCHEZ, Juan M. CORONADO, Roberto CANDAL a Silvia SUÁREZ. Selection of TiO₂-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H₂S removal. *Catalysis Today* [online]. 2007, roč. 129, 1–2, s. 223–230 [cit. 2013-03-24]. ISSN 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.08.005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586107005007>
- [30] SÁNCHEZ, Benigno, Juan M. CORONADO, Roberto CANDAL, Raquel PORTELA, Isabel TEJEDOR, Marc A. ANDERSON, Dean TOMPKINS a Timothy LEE. Preparation of TiO₂ coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2006, roč. 66, 3–4, s. 295–301 [cit. 2013-03-24]. ISSN 09263373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.03.021. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337306001007>
- [31] Wet Coating Technologies for Glass. *The Sol- Gel Gateway* [online]. 2000 [cit. 2013-03-16]. Dostupné z: <http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm>
- [32] Processing Theory: Spin Coater Theory. *Brewer Science* [online]. 1997-2013 [cit. 2013-03-17]. Dostupné z: <http://www.brewerscience.com/research/processing-theory/spin-coater-theory>
- [33] Spin coater. *Pasargad Nano Equipment* [online]. 2011 [cit. 2013-04-20]. Dostupné z: <http://nanoequipment.wordpress.com/2011/03/08/spin-coater/>
- [34] AEGERTER, M.A., J. PUETZ, G. GASPARRO a N. AL-DAHOUDI. Versatile wet deposition techniques for functional oxide coatings. *Optical Materials* [online]. 2004, roč. 26, č. 2, s. 155–162 [cit. 2013-04-17]. ISSN 09253467. DOI: 10.1016/j.optmat.2003.11.023. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346703003367>
- [35] Science Direct. In: TAIT, Jeffrey G., Brian J. WORFOLK, Samuel A. MALONEY, Tate C. HAUGER, Anastasia L. ELIAS, Jillian M. BURIK a Kenneth D. HARRIS. *Spray coated high-conductivity PEDOT: PSS transparent electrodes for stretchable and mechanically-robust organic solar cells* [online]. 2012 [cit. 2013-04-20]. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.09.005. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024812004291#f0005>
- [36] Industrial Inkjet Printing. *Xennia: Industrial inkjet solutions* [online]. 2013 [cit. 2013-03-23]. Dostupné z: <http://www.xennia.com/knowledgecentre/industrial-inkjet-printing.asp>

- [37] Ink Jet Plotters. *Department of Mathematics at University of California Berkeley* [online]. 2010 [cit. 2013-04-20].
Dostupné z: <http://math.berkeley.edu/~sethian/2006/Applications/InkJets/inkjet.html>
- [38] Inkjet. *Digital Print Preservation Portal: Research into the long-term care of digitally printed materials* [online]. 2012 [cit. 2013-03-23]. Dostupné z: <http://www.dp3project.org/technologies/digital-printing/inkjet>
- [39] Materiálová tiskárna Dimatix. *ChemPoint* [online]. 8.9.2011 [cit. 2013-03-23]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/materialova-tiskarna-dimatix>
- [40] Dimatix Materials Printer DMP-2800. *Fujifilm USA* [online]. 2013 [cit. 2013-03-23]. Dostupné z: http://www.fujifilmusa.com/products/industrial_inkjet_printheads/deposition-products/dmp-2800/index.html#overview
- [41] FUJIFILM Dimatix Materials Printer DMP-2800 Series User Manual. *Manuallib* [online]. 2012 [cit. 2013-04-20]. Dostupné z: <http://www.manuallib.com/file/2593305>
- [42] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
- [43] Spectrophotometric Analysis of Drugs. *A First Course in Pharmacokinetics and Biopharmaceutics* [online]. 2001 [cit. 2013-05-04]. Dostupné z: <http://www.boomer.org/c/p1/Ch02/Ch0207.html>
- [44] DZIK, Petr, Marko KETE, Egon PAVLICA, Urška Lavrenčič ŠTANGAR a Michal Veselý. Hybrid titania/silica films prepared by inkjet printing – properties. V tisku
- [45] ZITA, Jiří, Josef KRÝSA a Andrew MILLS. Correlation of oxidative and reductive dye bleaching on TiO₂ photocatalyst films. *Journal of Photochemistry and Photobiology* [online]. 2009, roč. 203, 2–3, s. 119–124 [cit. 2013-04-07]. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.12.029. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603009000021>
- [46] 2,6-Dichloroindophenol sodium salt hydrate. *Sigma-Aldrich* [online]. 2013 [cit. 2013-04-06]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/36180?lang=en®ion=CZ>
- [47] BREZOVA, V., M. ČEPPAN, M. VESELÝ, L. LAPČÍK. Photocatalytic oxidation of 2,6-dichloroindophenol in the titanium dioxide aqueous suspension. *Chemical Papers*. 1991, vol. 45, s. 233–246.
- [48] FERNANDO, Eustace, Taj KESHAVARZ a Godfrey KYAZZE. Enhanced bio-decolourisation of Acid orange 7 by *Shewanella oneidensis* through co-metabolism in a microbial fuel cell. *International Biodeterioration and Biodegradation* [online]. 2012, roč. 72, s. 1–9 [cit. 2013-04-07]. DOI: 10.1016/j.ibiod.2012.04.010. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830512000960>
- [49] FOLDWÁRY, Cs.M. a L. WOJNÁROVITS. The effect of high-energy radiation on aqueous solution of Acid Red 1 textile dye. *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 2007, roč. 76, 8–9, s. 1485–1488 [cit. 2013-04-07]. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2007.02.057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969806X07000953>
- [50] SILVA, Maria Cristina, Angelita Duarte CORRÊA, Maria Teresa Sousa Pessoa AMORIM, Píer PARPOT, Juliana Arriel TORRES a Pricila Maria Batista CHAGAS. Decolorization of the phthalocyanine dye reactive blue 21 by turnip peroxidase and assessment of its oxidation

products. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* [online]. 2012, roč. 77, s. 9–14 [cit. 2013-05-04]. DOI: 10.1016/j.molcatb.2011.12.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381117711003237>

- [51] SCHIAVELLO, Mario. *Heterogeneous photocatalysis*. New York: Wiley, c1997, 197 p. ISBN 04-719-6754-8.

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	akceptor
AO7	Acid Orange 7
AR1	Acid Red 1
cb	vodivostní pás
CS	kontinuální tisk
D	donor
DCIP	2,6-dichlorindofenol
DOD	drop-on-demand
FtCn	Ftalocyanin
FTIR	Fourierova transformační infračervená spektroskopie
P	produkt
PET	polyethylentereftalát
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TEOS	tetraethoxysilan
TTIP	tetraisopropoxid titaničitý
UV	ultrafialové záření
vb	valenční pás
VIS	záření z viditelné části spektra